

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

Thèse

Présentée Pour Obtenir le Diplôme de

Doctorat en Sciences en Physique

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Cristallographie**

Thème :

**Elaboration et caractérisation des couches minces du
semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent.**

Par Monsieur :

HERZI Abdelkarim

Soutenu le : **26 / 10 / 2020**

Devant le jury :

| | | | |
|--------------|-------------|--------------|---------------------------------------|
| Président : | O. HALIMI | <i>Prof.</i> | Univ- Frères Mentour. Constantine 1 |
| Rapporteur : | M. SEBAIS | <i>Prof.</i> | Univ- Frères Mentouri. Constantine 1 |
| Examineurs: | B. BOUDINE | <i>Prof.</i> | Univ- Frères Mentouri. Constantine 1 |
| | M. ZAABAT | <i>Prof.</i> | Univ- Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi |
| | L. BOUHDJER | <i>MCA</i> | Univ- Akli Mohand Oulhadj. Bouira |
| | A. AYAD | <i>MCA</i> | Univ- Salah Boubnider Constantine 3 |

Remerciements

Mes remerciements vont premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour mener à bien ce travail.

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université des Frères Mentouri - Constantine 1, sous la direction de Monsieur **Miloud SEBAIS** professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines et sa disponibilité m'ont largement aidé à réaliser ce travail, je lui exprime ici mes sincères remerciements et ma reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **O. HALIMI**, Professeur à l'université des Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse mais aussi pour son aide précieuse.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **B. BOUDINE**, Professeur à l'université des Frères Mentouri- Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. ZAABAT**, Professeur à l'université Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur **L. BOUHDJER**, maître de conférences A à l'université Akli Mohand Oulhadj Bouira pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **A. AYAD**, maître de conférences A à l'université Salah Boubnider. Constantine 3, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je remercie également le Docteur **B. Rahal** du centre de recherche nucléaire d'Alger pour sa contribution à la réalisation de ce travail.*

Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire de cristallographie et de travail avec qui j'ai partagé de bons moments, mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en avais besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever cette thèse.

Dédicaces

Enfin, je dédie cette modeste réalisation à mes deux êtres les plus chers et précieux au monde,

à mon père et ma mère,

à mes chers sœurs et frères,

à ma femme et mes enfants (Ahmed, Yasmén),

*à mes beaux Frères, mes nièces et mes neveux
(Amino, Ali, Boubekour et Obeida),*

*pour leurs encouragements
ainsi que leur soutien moral.*

Table des matières

Introduction..... 1
Références 4

Chapitre I:

Oxyde de Zinc : Propriétés et applications

I. Introduction..... 5
II. Propriétés de l'oxyde de Zinc 5
II.1. Propriétés structurales.. 5
II.2. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO 9
II.3. Structure électronique de bande 9
II.4. Propriétés optiques 10
II.5. Propriétés électriques 12
II.6. Propriétés chimiques et catalytiques 13
III. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag) : 14
IV. Le dopage de ZnO 15
V. Applications de l'oxyde de Zinc..... 16
V.1. Utilisation de ZnO en couches minces..... 16
V.2. Nanogénérateur d'électricité 17
V.3. Ferro-magnétisme à température ambiante..... 17
V.4. Application à la photocatalyse 18
V.4.1. Définition de la photocatalyse hétérogène 18
V.4.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène 18
V.4.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène 22
V.4.4. Paramètres affectant l'activité photocatalytique..... 22
VI. Conclusion 27
Références Chapitre I 28

| | |
|---|----|
| Chapitre II : | |
| Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'Argent | |
| I. Introduction..... | 32 |
| II. Techniques d'élaboration | 32 |
| II.1. La méthode d'élaboration par voie Sol-Gel..... | 33 |
| II.2. Elaboration des couches minces..... | 36 |
| II.2.1. Les précurseurs chimiques intervenant dans la préparation des solutions | 36 |
| II.2.2. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO pur et dopé Ag | 38 |
| II.3. Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO | 39 |
| II.4. Mécanismes de la formation de la couche de ZnO..... | 40 |
| II.4. 1. Nucléation : | 40 |
| II.4. 2. Croissance : | 40 |
| II.4. 2.1. Type couche (Frank-van der Merwe) : | 40 |
| II.4. 2.2. Type îlot (Volmer-Weber) : | 40 |
| II.4. 2.3. Type mixte (Stranski-Krastanov) : | 41 |
| II.5. Substrats | 41 |
| II.5.1. Choix des substrats | 41 |
| II.5.2. Nettoyage des substrats | 42 |
| II.6. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse | 42 |
| II.6.1. Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 42 |
| II.6.1.1. Introduction | 42 |
| II.6.1.2. Principes de base de la mesure | 43 |
| II.6.1.3. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction | 43 |
| II.6.2. Spectroscopie Raman..... | 44 |
| II.6.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 46 |
| II.6.4. Microscopie à Force Atomique (AFM) | 47 |
| II.6.5. Mesures des épaisseurs des films déposés : | 49 |
| a. Profilométrie (mesure mécanique) | 49 |

| | |
|---|----|
| <i>II.6.6. Spectrophotométrie UV-Visible</i> | 49 |
| <i>II.6.7. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)</i> | 51 |
| <i>II.6.7.1. Définition et principe</i> | 52 |
| <i>II.6.7.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence</i> | 53 |
| <i>II.6.8. Caractérisation électrique</i> | 54 |
| <i>II.6.8.1. Mesure de la résistivité électrique</i> | 54 |
| <i>II.6.9. Processus de la Photocatalyse :</i> | 56 |
| <i>II.6.9.1. Source d'irradiation</i> | 56 |
| <i>II.6.9.2. Domaine d'irradiation</i> | 57 |
| <i>II.6.9.3. Polluant</i> | 57 |
| <i>III. Conclusion</i> | 58 |
| <i>Références-Chapitre II</i> | 59 |

Chapitre III :

Caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'Argent.

| | |
|--|----|
| <i>I.Introduction</i> | 60 |
| <i>II. Caractérisations des couches minces élaborées</i> | 60 |
| <i>II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)</i> | 60 |
| <i>II.2. Spectroscopie Raman</i> | 66 |
| <i>II.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)</i> | 67 |
| <i>II.4. Microscopie à force atomique (AFM)</i> | 69 |
| <i>II.5. Spectroscopie UV-Visible</i> | 71 |
| <i>II.6. Photoluminescence (PL)</i> | 74 |
| <i>II.7. Conductivité Electrique</i> | 77 |
| <i>III.Conclusion</i> | 78 |
| <i>Références - Chapitre III</i> | 79 |

Chapitre IV :

Propriétés photocatalytiques des couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'Argent.

| | |
|--|-----------|
| <i>I. Introduction.....</i> | <i>81</i> |
| <i>II. Protocol du test photocatalytique.....</i> | <i>81</i> |
| <i>II.1. Évolution du spectre UV-Visible du Bleu de Méthylène soumis à l'irradiation UV.....</i> | <i>82</i> |
| <i>IV.3. Comparaison entre la dégradation photocatalytique du BM en présence des couches minces de ZnO non dope et dopé par Ag sous irradiation UV.</i> | <i>88</i> |
| <i>III. Conclusion.....</i> | <i>89</i> |
| <i>Références-Chapitre IV.....</i> | <i>90</i> |
| <i>Conclusion générale.....</i> | <i>91</i> |

Liste des figures

page

| | |
|---|----|
| <i>Figure I.1 : Différentes structures de l'oxyde de Zinc</i> | 6 |
| <i>Figure I.2 : La maille primitive de la structure Wurtzite ZnO.</i> | 7 |
| <i>Figure (I.3) : Structure des bandes d'énergie de ZnO.</i> | 10 |
| <i>Figure I.4 : La structure cristalline cubique à faces centrées de l'argent.</i> | 14 |
| <i>Figure I.5 : Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique.</i> | 17 |
| <i>Figure I.6 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le ZnO comme photocatalyseur.</i> | 19 |
| <i>Figure I.7 : Oxydation et réduction de substances adsorbées à la surface d'un photocatalyseur.</i> | 19 |
| <i>Figure I. 8 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume.</i> | 20 |
| <i>Figure I.9 : Mécanisme de recombinaison dans en volume.</i> | 21 |
| <i>Figure I.10 : Mécanisme de recombinaison en surface.</i> | 21 |
| <i>Figure I.11: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique .</i> | 25 |
| <i>Figure I. 12 : Position de BV et BC de quelques Semi-conducteurs.</i> | 26 |
| <i>Figure II.1. Les principaux procédés de dépôt des couches minces.</i> | 32 |
| <i>Figure II.2. Présentation du processus Sol-Gel.</i> | 33 |
| <i>Figure II.3. Diagrammes d'élaboration de nos couches minces de ZnO non dopé et dopé, par différentes concentrations de Ag, par voie sol-gel en utilisant la technique dip-coating.</i> | 38 |
| <i>Figure II.4. Montage expérimental du dip-coating.</i> | 39 |
| <i>Figure II.5. Les étapes de dépôt par la méthode Dip-coating.</i> | 40 |
| <i>Figure II.6 : Modes de croissance de la couche mince.</i> | 41 |
| <i>Figure II.7. Diagramme de diffraction des rayons X du ZnO.</i> | 43 |
| <i>Figure II.8. Photos du Diffractomètre X'PertPro de Panlytical du Laboratoire de Cristallographie de Université des Frères Mentouri Constantine 1.</i> | 44 |
| <i>Figure II.9. Diagrammes de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.</i> | 45 |
| <i>Figure II.10. Spectromètre Raman de l'université Frères Mentouri- Constantine 1.</i> | 46 |
| <i>Figure II.11. Microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 FEG Philips .</i> | 47 |
| <i>Figure II.12. Schéma de principe du microscope à force atomique.</i> | 48 |

| | |
|---|----|
| <i>Figure II.13. Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Reasearch–A100 de l’université d’Oum El Bouaghi.</i> | 48 |
| <i>Figure II.14 : Mesure de l’épaisseur par un profilométrie.</i> | 49 |
| <i>Figure II.15. Principe de spectrophotomètre UV-Vis.</i> | 50 |
| <i>Figure II.16. Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630) de l’université d’Oum El Bouaghi.</i> | 51 |
| <i>Figure II.17. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.</i> | 51 |
| <i>Figure II.18. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.</i> | 53 |
| <i>Figure II.19. Mesure des spectres d’excitation et d’émission.</i> | 54 |
| <i>Figure II.20. Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.</i> | 55 |
| <i>Figure II.21 : Montage utilisé pour la mesure de la résistivité électrique.</i> | 56 |
| <i>Figure II.22 : Spectre d’émission de la lampe VL-215.LC.</i> | 56 |
| <i>Figure II.23 : Spectre d’absorption UV-Vis du bleu de méthylène.</i> | 57 |
| <i>Figure II.24 : Image photographique montrant le montage expérimental d’évaluation photocatalytique de ZnO, sous irradiation UV.</i> | 58 |
| <i>Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X correspondent aux couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d’Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 61 |
| <i>Figure III.2. Zoom du pic de diffraction le plus intense (002) dans des diffractogrammes superposés des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag: 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 62 |
| <i>Figure III.3. Ajustement des diffractogrammes des rayons X correspondant aux couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10 % en poids) utilisant le logiciel HighScore Plus de Philips.</i> | 63 |
| <i>Figure III.4. Évolution de la taille des cristallites dans les couches minces semi-conductrices de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag: 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 64 |
| <i>Figure III.5. Évolution du volume de la maille et des contraintes en fonction des pourcentages du dopage par l’Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10 % en poids) des couches minces semi-conductrices de ZnO.</i> | 65 |
| <i>Figure III.6. Spectres de diffusion Raman des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d’Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10% en poids)..</i> | 67 |
| <i>Figure.III.7. La morphologie des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d’Ag (0, 1, 2, 5, 7et 10 % en poids) respectivement.</i> | 69 |

| | |
|--|----|
| <i>Figure III.8. La morphologie des couches minces en trois dimensions de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 70 |
| <i>Figure III.9. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5,7 et 10% en poids).</i> | 72 |
| <i>Figure III.10. Courbe $(ah\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3,5,7 et 10% en poids).</i> | 73 |
| <i>Figure III.11. Variation du gap optique en fonction du pourcentage d'argent des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé Ag.</i> | 74 |
| <i>Figure.III.12. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 75 |
| <i>Figure.III.13. Deconvolution des spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 77 |
| <i>Figure III.14. Variation de la conductivité électrique en fonction du pourcentage d'argent des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 78 |
| <i>Figure IV.1 : Dégradation du BM sous irradiation UV en utilisant les couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag.</i> | 82 |
| <i>Figure IV.2 : Évolution du spectre d'absorption de BM (5ppm) sous irradiation UV en présence de ZnO non dopé et dopé 3, 7,10% Ag.</i> | 83 |
| <i>Figure IV.3 : Présentation graphique du pourcentage de dégradation du BM (5 ppm) obtenu après 240 min d'irradiation UV.</i> | 84 |
| <i>Figure IV.4 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM (5ppm) par les couches minces de ZnO non dopé et dopé (3, 5,7,10%) Ag sous irradiation UV de 365 nm.</i> | 88 |

Liste des tableaux

page

| | |
|---|----|
| <i>Tableau I.1 : Comparaison entre la structure Wurtzite et la structure cubique.</i> | 6 |
| <i>Tableau I.2 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de Zinc.</i> | 8 |
| <i>Tableau I.3 : Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc.</i> | 11 |
| <i>Tableau I.4 : Propriétés électriques de l'oxyde de Zinc.</i> | 13 |
| <i>Tableau I. 5 : Propriétés physiques de l'argent métal.</i> | 14 |
| <i>Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.</i> | 57 |
| <i>Tableau III.1. Valeurs de la taille des cristallites de ZnO non dopé et dopé Ag.</i> | 65 |
| <i>Tableau III.2. Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.</i> | 66 |
| <i>Tableau III.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).</i> | 72 |
| <i>Tableau IV.1 : Valeurs de la surface spécifique de nos échantillons</i> | 86 |
| <i>Tableau IV. 2 : Valeurs de la constante de vitesse apparente K et du pourcentage de dégradation du BM (après 4h d'irradiation UV).</i> | 87 |
| <i>Tableau IV. 3 : Performance de la photocatalyse d'après la littérature.</i> | 89 |

Introduction générale

Les matériaux multifonctionnels tels que les oxydes métalliques attirent les chercheurs dans le domaine des couches minces grâce à leurs propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques exceptionnelles. L'oxyde de zinc (ZnO) trouve de nombreuses applications, il occupe une place prépondérante dans l'industrie microélectronique et optoélectronique. Ainsi, en raison de leurs propriétés optoélectroniques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme diodes électroluminescentes [1], réacteurs photocatalytiques [2], fenêtres optiques dans les cellules solaires [3], capteurs à gaz conducteurs [4], photopiles et comme fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Ces couches minces de ZnO peuvent être élaborées par plusieurs techniques telles que : sol gel [5, 6], spray pyrolyse [7], dépôt chimique en phase vapeur [8] et pulvérisation [9].

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur transparent à gap direct et possède une large bande interdite (3,37 eV). Il est de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n et une grande énergie de liaison des excitons à température ambiante (60 meV) qui est très supérieure par rapport aux autres matériaux semi-conducteurs [10, 11]. En outre, l'oxyde de zinc est un matériau non-toxique et possède une excellente stabilité chimique et thermique. Par conséquent, sous la forme de nanostructures avec différentes morphologies et tailles, ZnO est d'une grande importance tant pour la recherche fondamentale que pour le développement de nouveaux dispositifs à l'échelle industrielle [12].

Le dopage est un processus où des impuretés sont ajoutées dans la structure du semi-conducteur pour améliorer ses propriétés. La largeur de la bande interdite du semi-conducteur peut être modifiée par le dopage et l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction peut être plus facile grâce à cette induction. Cette modulation du gap des semi-conducteurs peut conduire à de nouvelles applications.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution quitte les laboratoires et s'introduit dans plusieurs secteurs industriels, notamment les systèmes de purification de l'air et de l'eau. Les principaux avantages de la photocatalyse sont les suivants: faible coût, facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, variété de polluants dégradables, faible consommation d'énergie et haute efficacité de la minéralisation des polluants. Par contre, son application reste limitée aux faibles débits et aux faibles concentrations des polluants. La photocatalyse semble

donc être la technique la plus propre et appropriée pour le traitement de l'air, de l'eau et du sol au regard des critères requis. Ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) a beaucoup attiré l'attention des scientifiques en raison de ses bonnes performances photocatalytiques [13].

Afin de contribuer à l'effort croissant accordé au ZnO pour évaluer les performances de ses propriétés physiques, nous avons élaboré par la voie sol-gel des couches minces de ZnO, déposées sur des substrats en verre en utilisant la technique du dip-coating, dans le but de mettre en évidence l'efficacité de leur activité photocatalytique sous irradiation UV lors de la dégradation d'un polluant organique très répandu : Le colorant Bleu de Méthylène.

Le dopage joue un grand rôle dans la mise en place de plusieurs propriétés physiques chez les semi-conducteurs d'où l'objectif de ce travail de thèse qui consiste à étudier les effets de la variation de la concentration (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) du dopage par l'argent (Ag) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et photocatalytiques de couches minces de ZnO.

Dans ce travail, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour mettre en évidence les caractéristiques des couches minces élaborées.

Le travail de recherche a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri - Constantine 1. Une partie de ce travail a été réalisée au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) et à l'Université Larbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi.

Le mémoire de cette thèse est structuré en une introduction, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre comprend des généralités relatives à l'oxyde de zinc. On y trouve aussi un aperçu sur les propriétés (cristallines, optiques, électriques, chimiques et catalytiques) de ZnO en couches minces ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces. On a rapporté aussi les différentes techniques de dépôt. Dans ce chapitre est détaillée la méthode sol-gel utilisée pour l'élaboration de nos échantillons. On parlera aussi de la technique dip-coating qui est utilisée pour déposer nos couches sur des substrats en verre.

Le troisième chapitre est consacré à la procédure d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'argent. Nous présentons, dans ce chapitre, les

résultats obtenus de la caractérisation structurale (par diffraction des rayons X (DRX), Raman et EDX), morphologique (par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM)), optique (par spectroscopie UV-visible, photoluminescence (PL)) et électrique (par la mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes). Une riche discussion de ces résultats est rapportée. Nous commentons aussi l'effet de la variation de la concentration du dopage sur les résultats de ces différentes caractérisations.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'influence des propriétés physiques des couches de ZnO, induites par la variation de la concentration du dopage par Ag, sur l'efficacité photocatalytique sous irradiation UV dans la dégradation du colorant organique, bleu de méthylène.

Ce mémoire de thèse est terminé par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

Références-Introduction

- [1] L. Castaneda, A. Maldonado, A.E. Morales et al. *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 114–119.
- [2] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1779–1782.
- [3] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1639–1645.
- [4] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Materials Characterization* 61 (2010) 1239 – 1244.
- [5] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, R. A. Zárate, *Applied Surface Science* 347 (2015) 561–568
- [6] B.W. Shivaraj, H .N. Narasimha Murthy , M. Krishna , B. S. Satyanarayana, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 292 – 300.
- [7] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2353–2359.
- [8] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, *Vacuum* 83 (2009) 540 –543.
- [9] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6305– 6309.
- [10] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, M. Meyyappan, Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor, *Nano Letters*, 4 (2004) 1247-1252.
- [11] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 11.
- [12] W. Rammal, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2006).
- [13] M. Mansoob Khan, D.Pradhan,Y. Sohn, Editors *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (2017).

Chapitre 1
Oxyde de Zinc : Propriétés
et applications

Dans ce premier chapitre, nous aborderons une étude bibliographique générale sur l'oxyde de Zinc (ZnO) dans son aspect fondamental. Dans ce chapitre seront exposées les structures du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques et les caractéristiques optiques générales. De même seront évoquées les plus importantes applications de cet oxyde.

I. Introduction

L'étude de l'oxyde de zinc a repris depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans différents domaines industriels (la chimie, l'optoélectronique, la microélectronique et la micromécanique) [1].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) qui possède une importante énergie de liaison des excitons (60 meV). C'est un matériau piézoélectrique, transparent dans le visible, possédant une mobilité électrique élevée, une bonne conductivité thermique et une forte luminescence à la température ambiante [2-4]. Ces propriétés font de ZnO un bon candidat pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques modernes tels que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière ainsi que les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans le domaine spectral UV-visible (violet et bleu). En plus, les couches minces de ZnO sont utilisées pour la fabrication des cellules solaires, des électrodes transparentes, des détecteurs de gaz, ... [5-8]. Le ZnO présente une biocompatibilité et un faible impact sur l'environnement lorsqu'il est éliminé à la fin de son cycle de vie [9].

La révolution des nanotechnologies a conféré à ZnO une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications en optoélectronique, ceci est dû à de multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre. Un aperçu détaillé sur les propriétés et les applications de l'oxyde de Zinc est donné dans la partie suivante.

II. Propriétés de l'oxyde de zinc

II.1. Propriétés structurales

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes (figure I.1) pour l'oxyde de zinc : la phase Würtzite, la phase Blende et la phase Rocksalt. La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante ; la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [10].

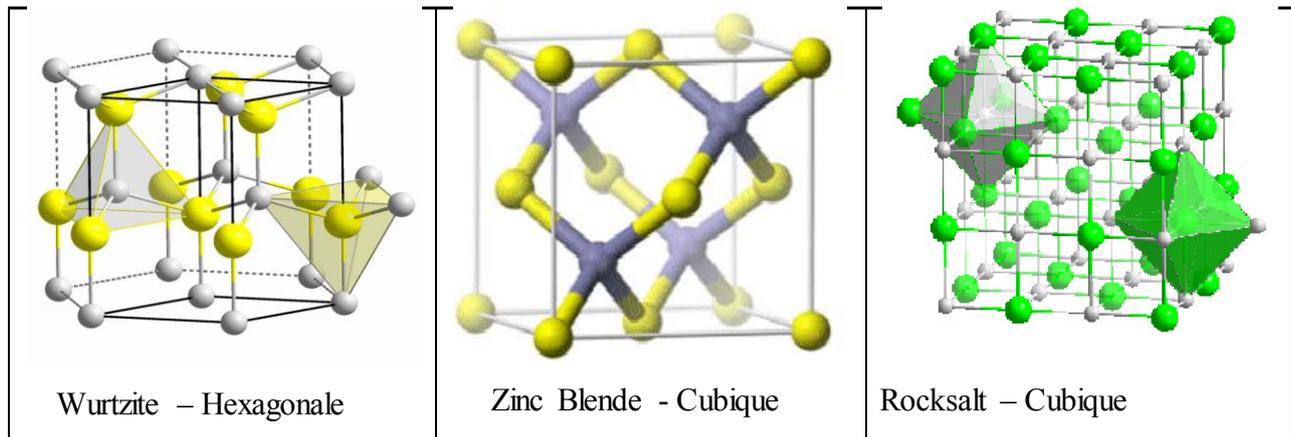


Figure I.1 : Différentes structures de l'oxyde de Zinc [11].

On va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau ci-dessous illustre la différence entre ces deux structures.

| Structures | wurtzite | Zinc Blende |
|-------------------------|----------------------|-------------|
| Propriétés | | |
| Paramètre de réseau (Å) | a=3.24 Å c=5.20 Å | a= 4.28 Å |
| Coordination (Z) | 4 | 4 |
| Densité | 5.6 | 6.9 |
| Groupe spatial | P6 ₃ mc | Fm3m |

Tableau I.1 : Caractéristiques de la structure Wurtzite et la structure Zinc-blende[12].

La Figure I.2 présente la maille primitive de la structure Würtzite ZnO. Les paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$ [13]. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $\mathbf{u} = 0,379 c$ qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte que la structure est un empilement de tétraèdres $\text{Zn}[\text{O}]_4$ imbriqués les uns dans les autres.

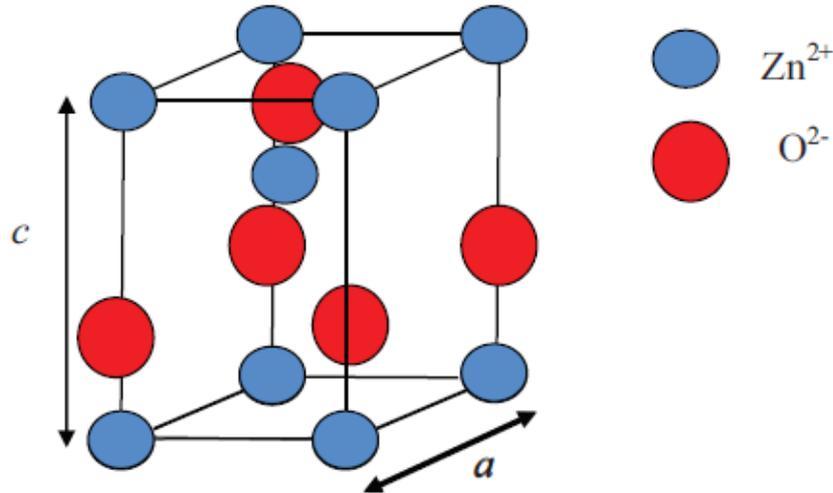


Figure I.2 : La maille primitive de la structure Wurtzite ZnO.

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et, u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.1)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.2)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation (I.3) suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.3)$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (I.4)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.5)$$

Et

$$2R_a < a \quad (I.6)$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.7)$$

Dans le tableau ci-dessous, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [14], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [15].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en paillettes.

| Réseau | | Hexagonal wurtzite | |
|---|-------------------|--|--------------------------|
| Paramètres de maille | | a= b= 3.2498 Å c=5.2066 Å ⇒ c/a = 1.6021 [13] | |
| Distance entre Zn ²⁺ et O ²⁻ les plus proches voisins | | Suivant l'axe c d=1.96 Å | Pour les autres d=1.98 Å |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente | Zn neutre =1.31 Å , O neutre =0,66 Å | |
| | Liaison ionique | Zn ²⁺ =0.60 Å , O ²⁻ = 1.38 Å (Shannon) | |
| | | Zn ²⁺ =0.78 Å , O ²⁻ = 1.24 Å (Goldsmith) Zn ²⁺ =0.70 Å , O ²⁻ = 1.32 Å (Pauling) | |

Tableau I.2 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de Zinc [16].

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ [17].

Zn : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2

O : 0,0, μ ; 1/3, 2/3, $\mu+1/2$ avec $\mu = 0,375$

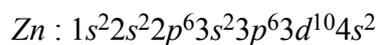
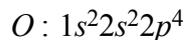
Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c . Les tétraèdres maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [14].

II.2. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

Le ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le ZnO se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation [18].

II.3. Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO.

La figure I.3 illustre l'allure de la structure de bandes du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique des bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point où la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,37 eV [19].

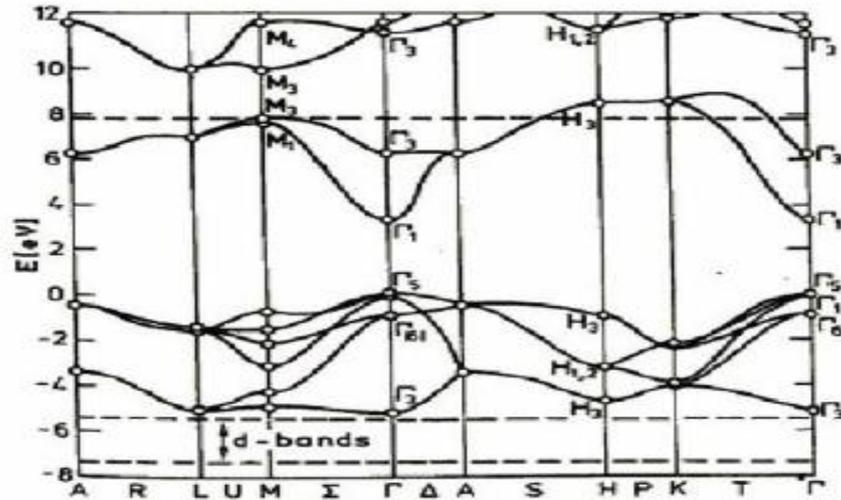


Figure 1.3 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [20].

II.4. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut bien expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un isolant. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [21]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [22, 23]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [24]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [25]. Fons et al. [26] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Le tableau I.3 résume quelques propriétés optiques de l'oxyde de Zinc :

| | |
|---------------------------------|---|
| Constante diélectrique | $\varepsilon_{//} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$ |
| Coefficient d'absorption | 10^4 cm^{-1} |
| Indice de réfraction à 560 nm | 1.8-1.9 |
| Indice de réfraction à 590 nm | 2.013-2.029 |
| Largeur de la bande excitonique | 60 meV |
| Transmittance | >90 % |

Tableau I.3 : Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc [16].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. Chen et al. ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [27], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [28], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon la loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_r}\right) \quad (I.8)$$

Avec :

T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation =1.035eV.

D'autre part N. Pawar et al [29] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.37 \text{ eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO est situé dans l'ultraviolet. La forme du

spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [30]. Il a été montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385nm$ ($E_g = 3.37$ eV).

II.5. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A_{II}B_{IV}$ qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [31]. Cette valeur de bande interdite peut varier, entre 3,20 eV et 3,40 eV, suivant le mode de préparation et le taux de dopage [24]. Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par le dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie de ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création des lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons [15]).
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [32]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³) permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [33].

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, Ag, Ga, B, F, Bi...) ou en combinaison [34]. La mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $200cm^2/V.s$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [35]. Le tableau I.4 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de Zinc.

| | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Largeur de la bande interdite à 4.2 k | 3.4eV |
| Largeur de la bande interdite à 300 k | 3.34 ± 0.02 (eV) |
| Type de conductivité | n et (p) |
| Mobilité maximale des électrons | $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ |
| Masse effective des électrons | 0.28 m_0 |
| Masse effective des trous. | 0.60 m_0 |
| Densité d'état dans BC | $3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ |
| Densité d'état dans BV | $1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
| Vitesse thermique des électrons | $2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$ |
| Vitesse thermique des trous | $1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$ |
| Résistivité maximale | $10^6 \Omega.\text{cm}$ |
| Résistivité minimale | $10^{-1} \Omega.\text{cm}$ |

Tableau I.4 : Propriétés électriques de l'oxyde de Zinc [36].

II.6. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [37].

L'oxyde de zinc est employé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [38,39]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [40], ou encore l'oxydation des phénols [41]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [42].

Des études plus récentes présentent de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des propriétés chimiques plus performantes. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [43].

III. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag)

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. C'est un métal de transition, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Il a une excellente conductivité et il est très utilisé en électronique.

L'argent possède une structure cristalline cubique à faces centrées (figure I.4) de dimension unitaire $a=b=c= 4.086\text{\AA}$ [44]. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le Tableau I. 5.

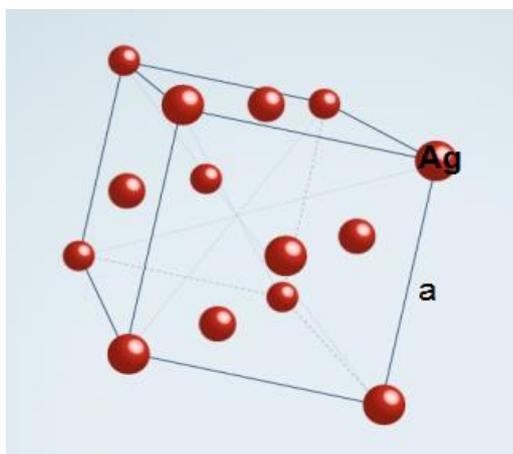


Figure I.4 : La structure cristalline cubique à faces centrées de l'argent [44].

| | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Numéro atomique | 47 |
| Masse atomique | 107.87 |
| Configuration électronique | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ |
| Structure cristalline | CFC |
| Rayon atomique (Å) | 1.6 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 10.5 |
| Température de fusion (°K) | 1235.43 |
| Température d'ébullition (°K) | 2485 |

Tableau I. 5 : Propriétés physiques de l'argent métal [44].

IV. Le dopage de ZnO

Le dopage de ZnO peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p) et des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terres rares comme Gd, Yb, Tm, Nd...), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Cu, Fe, Co) [45].

- **Dopage type n** : Le ZnO est facilement dopé en type n par substitution de cations à l'aide d'éléments du groupe III ou par substitution d'anions à l'aide d'éléments du groupe VII. Les dopants les plus habituellement utilisés sont Al, Ga et In, qui ont permis d'obtenir des films de haute qualité et hautement conducteurs. Myong et al. [46] et Ataev et al. [47] ont rapporté des résistivités assez faibles de $6,2 \times 10^{-4}$ et $1,2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de ZnO dopé avec Al et Ga respectivement.

- **Dopage type p** : Il est bien connu que le ZnO de type n est facile à fabriquer, tandis que le type p reste un obstacle majeur. Ceci est courant dans les semi-conducteurs à large bande interdite en raison des faibles énergies de formation permettant de compenser les défauts. Les candidats au dopage de type p incluent les anions du groupe V sur les sites oxygène ou les cations des groupes I ou IB sur les sites Zinc. Dans la littérature, plusieurs recherches ont porté sur les dopants du groupe V, à savoir [35], N [48], As [49], P [50] et Sb [51]. Les premiers calculs de principe [52] ont prédit que les éléments du groupe I sont des accepteurs peu profonds, alors que les éléments du groupe V sont, pour la plupart, des accepteurs profonds. C.H. Park et al [53]. ont étudié les niveaux d'énergie de défauts calculés par rapport au maximum de la bande de valence (VBM) pour chaque cation et anion en substitution.

- **Le Dopage par l'argent** : Comparativement aux éléments du groupe V, les études sur les dopants du groupe IB, à savoir le Cu ou l'Ag, dans le ZnO ont été plutôt limitées [54]. Les premiers rapports ont fait valoir que la substitution par Ag donne un état accepteur profond à 0,23 eV en dessous du bas de la bande de conduction [55]. Une étude récente a rapporté une énergie de liaison des états accepteurs pour les états Ag $3d^{10}$ de 200 meV seulement [56]. Une autre étude du comportement de l'Ag en masse dans le ZnO suggère que l'Ag agit comme un dopant amphotère, donnant un état accepteur pour la substitution sur le site Zn et un état donneur pour les défauts interstitiels [57]. Les calculs estiment les énergies d'ionisation à l'état accepteur pour les substitutions Ag, Cu et Au à 0.4, 0.7 et 0.5 eV respectivement. Bien que ceux-ci représentent des énergies d'ionisation relativement élevées, les énergies de formation de ces défauts de substitution (Cu_{Zn} , Ag_{Zn} et Au_{Zn}) devraient être faibles. Il est prédit que les énergies pour les défauts interstitiels sont élevées. Ces calculs montrent que la solubilité et l'auto-

compensation peuvent être un problème moindre pour les éléments du groupe IB que pour ceux du groupe V. Au sein des éléments du groupe IB, Ag a l'énergie de transition prédite la plus basse (0,4 eV) [54], ce qui reflète une répulsion orbitale p-d plus faible par rapport à Cu ou Au. Il est intéressant de noter que les conditions riches en O qui ont été suggérées pour prévenir les lacunes interstitielles en oxygène (V_O) et / ou interstitiels du Zn (Zn_i) correspondent aux conditions requises pour la substitution de Ag sur le site Zn. Quelques chercheurs ont examiné expérimentalement les propriétés du ZnO dopé par Ag. H. S. Kang et al. ont rapporté la formation de ZnO de type p via un dopage Ag dans des films minces développés par dépôt au laser pulsé [52]. La formation de matériaux de type p était limitée à des températures de dépôt de 200 à 250°C. Des études sur le ZnO implanté en Ag déterminent que la substitution par Ag sur le site de Zn devient instable à des températures supérieures à 600°C [59].

V. Applications de l'oxyde de Zinc

Les domaines d'application du ZnO sont très variés selon les propriétés physiques qu'il présente [60,61]. L'oxyde de zinc est utilisé dans des domaines tels que l'électronique (varistances), l'optoélectronique (diodes électroluminescentes), la photocatalyse (purification de l'air et de l'eau), l'esthétique (crèmes de protection solaire), ... etc. C'est dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

V.1. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [62], l'oxyde de zinc en couches minces a diverses applications. Il a une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [63] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [64]. Avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [65]. Des couches minces de l'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [66]. Nanto *et al.* [67] montrent que des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrodes transparentes dans des dispositifs

optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [68,69].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [70] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [71] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les utiliser dans les dispositifs photoniques.

V.2. Nanogénérateur d'électricité

Il est Basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement des surfaces organisées de nanofils de ZnO (Figure I.5) [72].

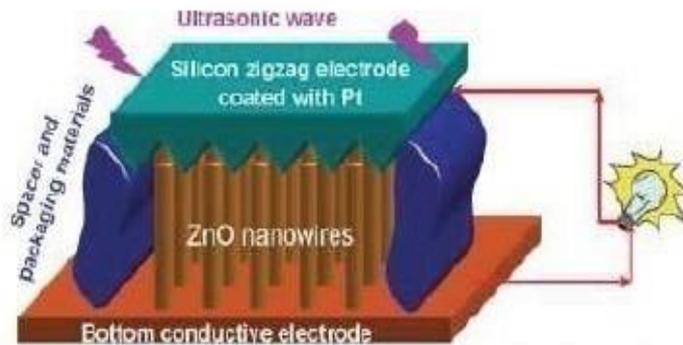


Figure I.5 : Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [73].

V.3. Ferro-magnétisme à température ambiante

Un autre domaine très important pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait de constater des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [74]. Si la possibilité de former des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique [73].

V.4. Application à la photocatalyse

V.4.1. Définition de la photocatalyse hétérogène

Par définition la photocatalyse hétérogène est connue comme étant un processus, dans lequel un catalyseur est activé par l'absorption de rayonnement lumineux générant des espèces oxydantes capables de dégrader des molécules organiques. La photocatalyse est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants. Ainsi, la photocatalyse peut être définie comme «l'accélération d'une réaction chimique induite par la lumière» [75-76]. La photocatalyse comporte donc deux aspects : l'aspect "photo" et l'aspect "catalyse". Le premier aspect "photo" dépend des mécanismes de la dynamique des porteurs de charge : plus le nombre de porteurs de charge arrivant en surface du semi-conducteur est important et plus la photocatalyse est efficace. Il est donc nécessaire de générer un grand nombre de paires électron-trou arrivant à la surface du matériau et d'augmenter ainsi la durée de vie de ces paires électron-trou. Le deuxième aspect "catalyse" est semblable à un mécanisme de type catalyse hétérogène, il peut être décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [77]. La catalyse hétérogène dépend fortement du nombre de sites actifs disponibles à la surface du semi-conducteur. Le terme hétérogène est lié aussi à l'état physique du photocatalyseur et du polluant, c'est-à-dire que le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui du polluant. Dans notre étude, le photocatalyseur est de nature solide et est utilisé en solution aqueuse.

Les couches minces de ZnO présentent de divers avantages par rapport à d'autres matériaux, notamment la non-toxicité, la stabilité chimique, un coût bas et un excellent rendement en réaction de dégradation photocatalytique de composés organiques. Dans certains cas, le ZnO présente une activité photocatalytique supérieure à celle du TiO₂ [78].

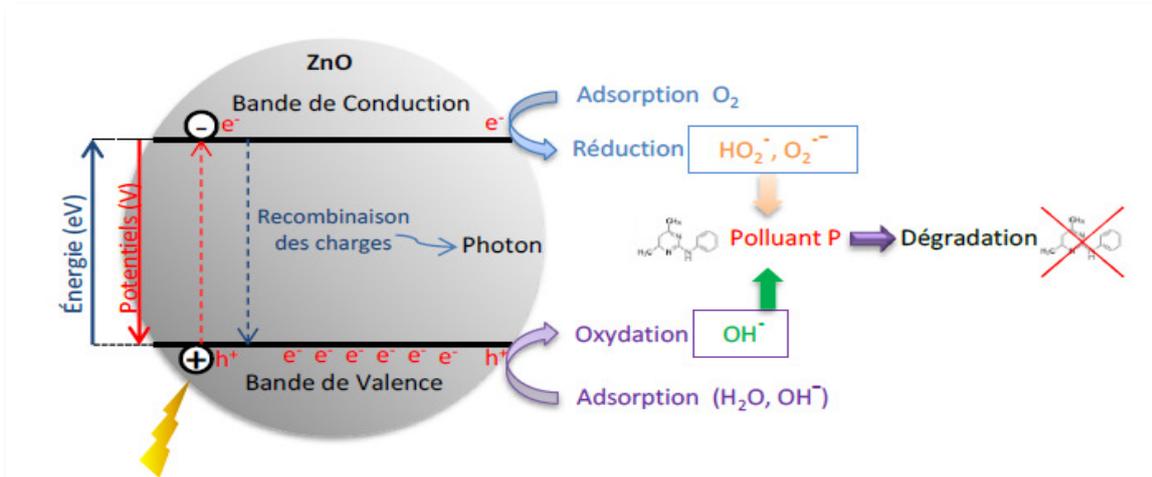
V.4.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe UV un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque tel que ZnO ou TiO₂ (Figure I.10). Ce semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique), qui permet à un électron de la bande de valence de transiter vers la bande de conduction du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques communément appelées des trous notés h⁺ et une surcharge d'électron notée e⁻ sont créées dans le matériau suivant cette relation [79]:



Les électrons et les trous photogénérés dans le semi-conducteur possèdent des pouvoirs respectivement réducteurs et oxydants, qui leur permettent de réagir avec les espèces adsorbées

en surface du photocatalyseur. Seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans ce processus pour la dégradation des polluants ; les autres seront recombinaison entre eux par le piégeage et n'ont aucun effet dans la dépollution.



Irradiation

Figure I.6 : Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le ZnO comme photocatalyseur [80].

a. Phénomène d'adsorption

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Figure I.6). Le transfert des charges est efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur (Eq1, 2)

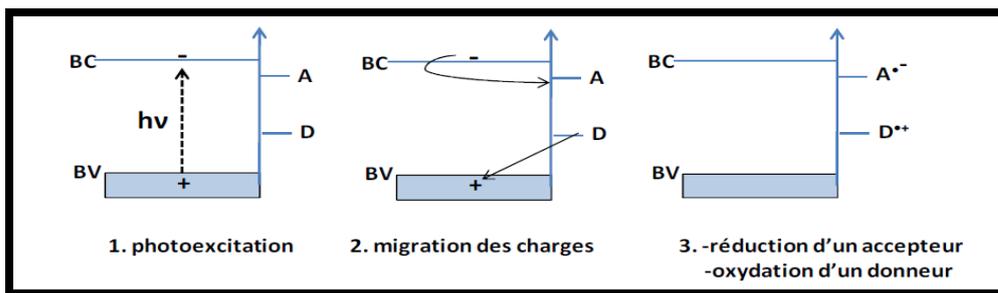


Figure I. 7 : Oxydation et réduction de substances adsorbées à la surface d'un photocatalyseur [81].

Les ions- radicaux formés (Eq (I.1), Eq (I.2)) peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

- ✓ Réagir entre eux
- ✓ Réagir avec d'autres substances adsorbées

- ✓ Transférer leur charge au semi-conducteur
- ✓ Diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

b. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites en surface et en volume

La recombinaison de la paire (électron-trou) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à la surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie de l'électron. Dans le domaine de la dépollution la recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible.

Il existe différents mécanismes de recombinaisons des charges e^- et h^+ (Figure I. 7) [82]. Les mécanismes de recombinaisons fondamentaux pour le catalyseur ZnO sont la recombinaison radiative, la recombinaison SRH (Shockley, Read, Hall) et un cas particulier de cette dernière, la recombinaison de surface.

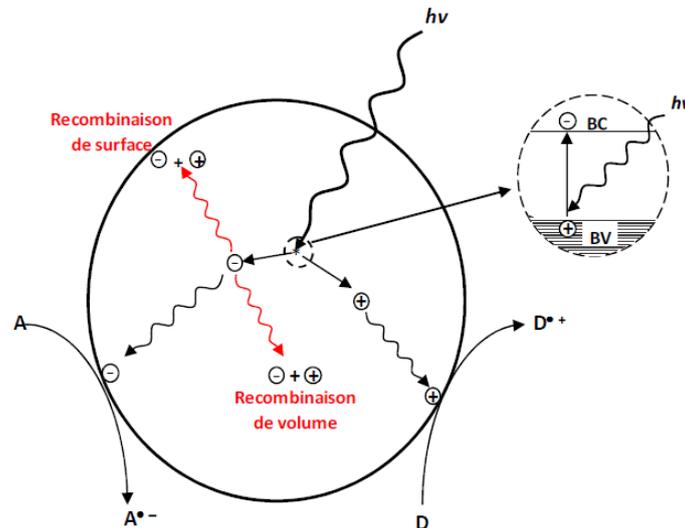


Figure I. 8 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume [83].

Recombinaisons dans le volume du semi-conducteur : Elles sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, substitutionnels...) ou à des défauts étendus (dislocations, agrégats, cavités) créés au sein de la structure cristalline d'un semi-conducteur (ZnO) lors de sa croissance et selon la méthode employée pour son élaboration [84]. Ceci peut être expliqué par la présence de niveaux d'énergie discrets au sein de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur. Ces niveaux piègent des électrons ou des trous et par conséquent ils peuvent affecter les propriétés électriques du matériau et faciliter la recombinaison des porteurs en deux étapes comme illustré sur la Figure I.8. Un électron va transiter sur un niveau d'énergie

intermédiaire dû à la présence d'un défaut ou d'une impureté. Puis, une deuxième transition va lui permettre de se recombiner avec un trou situé dans la bande de valence [80].

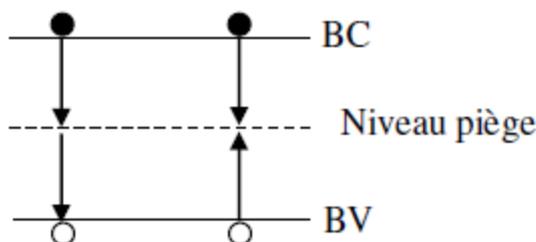


Figure I.9 : Mécanisme de recombinaison dans en volume [80].

Recombinaisons de surface : La surface du ZnO présente une forte discontinuité de la surface cristalline entraînant de nombreux défauts structuraux dans la bande interdite causant des recombinaisons de type SRH. Les centres de recombinaison sont dus à la présence de ces défauts, principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes de ZnO dont une liaison covalente est manquante et qui ne sont pas dans une configuration électronique stable. Le formalisme du mécanisme de recombinaison SRH est reformulé dans ce cas avec des recombinaisons par unité de surface et non par unité de volume (Figure I. 9). Du fait de leur nombre important, les niveaux d'énergie associés aux défauts, sont distribués de manière continue dans l'intervalle de la bande interdite [80].

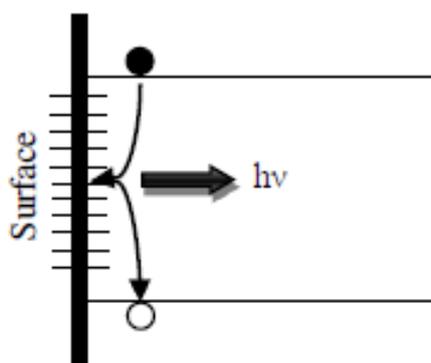


Figure I.10 : Mécanisme de recombinaison en surface [80].

Ces phénomènes de recombinaison très rapide (quelques nanosecondes) sont néfastes dans le domaine de la dépollution de l'eau au niveau de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs. Ces phénomènes doivent être limités, voire évités pour rendre le procédé photocatalytique plus efficace. Le piégeage des électrons et des trous à la surface ou en volume du semi-conducteur augmente la durée de vie des charges au-dessus d'une fraction de nanoseconde. Cette augmentation a pour effet d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Il est à

noter que le temps de piégeage (une nanoseconde pour les électrons et 250 nanosecondes pour les trous) requis est plus rapide que celui de diffusion [85]. Des modifications de la surface du semi-conducteur telles que l'addition de métaux, de dopants ou la combinaison avec un autre semi-conducteur sont bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaisons des électrons et des trous et augmenter ainsi le rendement quantique du processus photocatalytique. Une des approches intéressantes au niveau de la modification structurale des semi-conducteurs est le dopage des catalyseurs (ZnO). Le dopage par des métaux de transition (Cu, Fe, V...) améliore le piégeage des électrons et des trous afin d'inhiber la recombinaison de ces derniers [80].

La nature et le nombre de ces sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du photocatalyseur.

Ces mécanismes sont schématisés sur la figure I. 6. Il est important que ces réactions, entre les molécules et les trous ou les électrons, se produisent dans un environnement proche du fait de la faible durée de vie des radicaux, de l'ordre de la nanoseconde et de leurs fortes réactivités.

V.4.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse présente de nombreux avantages, par rapport aux technologies traditionnelles, parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- ✓ Elle permet d'utiliser de l'énergie solaire.

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients comme indiqué précédemment :

- ✓ La recombinaison des charges photogénérées peut diminuer l'efficacité du processus.
- ✓ Elle nécessite une consommation d'énergie (UV irradiation), ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible.

V.4.4. Paramètres affectant l'activité photocatalytique

L'efficacité du traitement photo-catalytique dépend de nombreux facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse. Elle est liée aux paramètres opératoires et aux paramètres structuraux du ZnO tels que la concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant,

le flux lumineux, la structure cristalline, la composition aqueuse, l'oxygène dissous, la température, la taille des particules, la surface spécifique, la teneur en OH de la surface. Dans ce qui suit nous présentons brièvement les principaux effets de quelques paramètres sur les réactions photocatalytiques.

✓ ***Influence de la concentration en catalyseur***

Dans le domaine des faibles concentrations la vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur, puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [ZnO] [86,87]. La concentration optimale du photocatalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur [88]. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

✓ ***Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood***

La concentration initiale du polluant a une influence inverse sur la l'activité photocatalytique. Habituellement, la cinétique de dégradation d'un composé correspond au modèle de Langmuir-Hinshelwood qui confirme le caractère hétérogène du système photocatalytique [86]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé initialement pour identifier les réactions hétérogènes en phase gazeuse [89]. Il a été utilisé par suite pour la première fois par Ollis [90] pour décrire les réactions liquides-solides.

Les hypothèses sur lesquelles se basait ce modèle sont les suivantes:

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de polluant est adsorbée par site d'adsorption.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique V est proportionnelle au taux de recouvrement Θ de la surface du catalyseur par le polluant, c'est à dire à la quantité de substance adsorbée à la surface du catalyseur [91].

$$V = \frac{dc}{dt} = K\theta = K \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (I.9)$$

La quantité de la substance adsorbée à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{KQ_{\max} C_e}{1 + KC_e} \quad (I.10)$$

Le taux de recouvrement Θ s'écrit :

$$\Theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (I.11)$$

L'expression de la vitesse s'écrit :

$$V = \frac{kK C_e}{1 + KC_e} \quad (I.12)$$

Où V : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L} / \text{min}$)

Θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par la substance

k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L}/\text{min}$)

K : constante d'adsorption de la substance (L/mmol)

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en polluant, KC_e devient négligeable devant 1 ($KC_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration du polluant et la réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation

$$V = K' C_e = k K C_e$$

Pour de grandes concentrations en polluant, $KC_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro (constante) [92].

✓ Influence du flux lumineux

Beaucoup de chercheurs [86, 93] ont montré que la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux. Ceci prouve la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$, la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($V=K.I$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($V=K.I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($V=K.I^{0.0}$) (Figure I. 11).

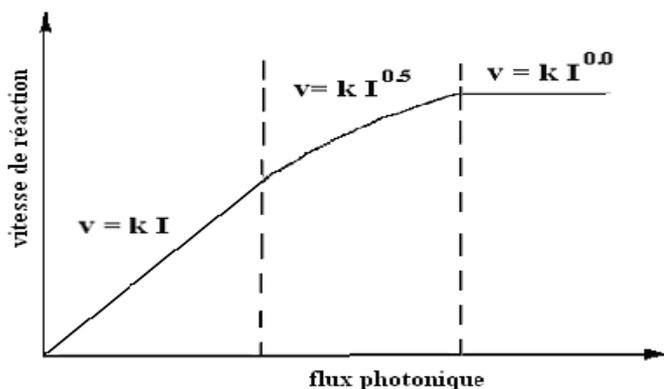


Figure I. 11 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [86].

✓ Influence de la structure cristalline sur le rendement photocatalytique

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline. Exemple le photocatalyseur TiO_2 se trouve sous trois formes principales : anatase, rutile, brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse.

Des recherches comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [94], ce qui réduit la formation des radicaux et ralentit la dégradation des polluants. L'anatase est considérée comme la forme la plus photoactive par rapport à la phase rutile.

✓ Influence de la cristallinité sur l'activité photocatalytique

Plusieurs recherches ont montré que la recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) joue un rôle négatif sur la vitesse de la photodégradation des polluants, car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions, pour cela une diminution de la taille des particules est recommandée pour diminuer la probabilité de la recombinaison [95]. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. Plusieurs travaux scientifiques ont fait apparaître que la surface spécifique du catalyseur diminue avec l'augmentation de la température de recuit et elle est suivie par une diminution de la dégradation des polluants. Alors, la diminution dans la dégradation est liée à l'augmentation de la taille des cristallites [96].

✓ *Influence du gap optique*

La bande interdite est la distance entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur, la valeur de la bande interdite détermine l'énergie minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande de conduction, cette énergie est appelée « gap optique ». Lors du processus d'absorption d'un photon, il existe un déplacement d'un électron vers la bande de conduction (e_{CB^-}) et une formation d'une lacune, qu'on appelle trou (h_{VB^+}), dans la bande de valence. L'électron peut participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif [97] et l'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former un radical superoxyde capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation [98]. Pour que ces réactions se produisent, le trou doit avoir un potentiel assez positif et l'électron doit avoir un potentiel assez négatif. La capacité d'un photocatalyseur à produire ces réactions est donc liée directement à la largeur et à la position de la bande interdite de celui-ci, c'est-à-dire du potentiel des bandes de valence et de conduction.

La figure I.12 montre la position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs. Il est clair que pour TiO_2 et ZnO l'énergie potentielle des porteurs de charges photo générés dans les bandes de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques). Cette caractéristique rend les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles.

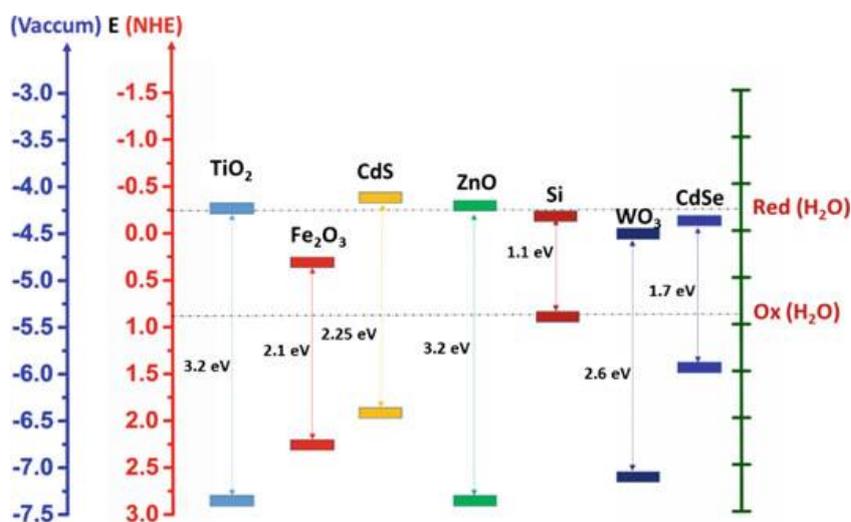


Figure I. 12 : Position de BV et BC de quelques Semi-conducteurs [99].

✓ Influence de la température :

Comme on le sait, le système photocatalytique n'exige pas d'apport de chaleur, il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. En effet, la diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Par contre, quand la température augmente à 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

V. Conclusion

En raison de ses propriétés uniques et variées, l'oxyde de zinc présente une multitude d'applications dans plusieurs domaines allant du photovoltaïque, aux systèmes de détection, et la photocatalyse. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux utilisés pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique de dépollution très puissant qui permet une destruction totale de tout polluant organique. Ce procédé semble être bien adapté à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection, ainsi que pour des applications extérieures.

Références-Chapitre 1

- [1] H. Kühn, Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, , National Gallery of Art, Washington, vol.1 (1986)169-186.
- [2] Z.L. Wang, Mater. Sci. Eng. 64 (2009) 33-71.
- [3] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [4] Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M.J. McDermott, M.A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, Nat. Mater. 2 (2003) 821-826.
- [5] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, Thin Solid Films 515 (2007) 8479.
- [6] A. Wei, L. Pan, W. Huang, Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1409.
- [7] T. Pauporte , D. Lincot, B. Viana, F. Pelle , Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 233112.
- [8] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, J. Appl. Phys.109 (2011) 033708.
- [9] Marco Laurenti, Thèse de Doctorat, L'École polytechnique de Turin, Italie (2015).
- [10] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, Chem. Mater. 13(2001) 4395.
- [11] C. Ottone, M. Laurenti, P. Motto, S. Stassi, D. Demarchi, V. Cauda, Nova Publishers, Nanowires: Synthesis, Electrical Properties and Uses in Biological Systems (2014).
- [12] T. Mahdia épouse Siah, Thèse de doctorat, université M'hamed Bougara , Boumerdes (2017).
- [13] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [14] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962)
- [15] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B. 61 (2000) 15019.
- [16] S. BENRAMACHE, Thèse Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [17] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 (2002) 1349.
- [18] L. Arab, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2012).
- [19] V.A. Coleman, C. Jagadish. Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville. FL, USA, (2006) 1–20.
- [20] Akira Onodera and Masaki Takesada, Materials Science: Advances in Ferroelectrics, chapitre 11, Edition: AiméPeláizBarranco (2012).
- [21] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).

- [22] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*. 348 (1999) 165.
- [23] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* 35(2000) 1193.
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518.
- [25] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* 169 (2000) 59.
- [26] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [27] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [28] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L. Mc, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619.
- [29] B. N. Pawar, S. R. Jadkar and M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10) (2005) 1779.
- [30] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [31] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [32] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [33] T.L. Chu, S.S. Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [34] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [35] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *basic solid state physics*, 229 (2001) 911.
- [36] H. Abdelkader, Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine 1 (2007).
- [37] G.C.Bond, "Heterogeneous catalysis, Principles and Applications", second édition (Oxford).
- [38] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [39] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci& Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [40] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [41] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 820.
- [42] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
- [43] Yasualida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [44] W. Djeghboub, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
- [45] A. Douayar, These de Doctorat, Université Mohammed V, Rebat-Moroco (2013).
- [46] S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, K. S. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 36 (1997) L1078.
- [47] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films*, 260 (1995) 19.
- [48] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 1830.

- [49] V. Vaithianathan, B. T. Lee, S. S. Kim, *Appl. Phys. Lett*, 86 (2005) 062101.
- [50] A. Allenic, X. W. Pan, Y. Che, Z. D. Hu, and B. Liu, *Appl. Phys. Lett*, 92 (2008) 022107.
- [51] W. Guo, A. Allenic, Y. B. Chen, X. Q. Pan, Y. Che, Z. D. Hu, B. Liu, *Appl. Phys. Lett*, 90 (2007) 242108.
- [52] E. C. Lee, K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 115210.
- [53] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 073202.
- [54] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S-H Wei, *Appl. Phys Lett*, 89 (2006) 181912.
- [55] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys*, 30 (1991) 2021.
- [56] A. N. Gruzintsev, V. T. Volkov, E. E. Yakimov, *Semiconductors*, 37 (2003) 259.
- [57] J. W. Fan, R. Freer, *J. Appl. Phys*, 77 (1995) 4795.
- [58] H. S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett*, 88 (2006) 202108.
- [59] E. Rita, U. Wahl, A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, J.G. Correia, E. Alves, J.C. Soares, *J. Phys B*, 240 (2003) 340.
- [60] A.S. Perl, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [61] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [62] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 10715.
- [63] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [64] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. App. Phys.* 85 (1999) 2595.
- [65] H. Kitaboyashi, P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [66] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [67] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc*, 29 (1994) 6529.
- [68] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.* 94 (2003) 7768.
- [69] J.F. Guillemoles, A. Lussou, P.Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [70] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [72] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng., B* 75 (2000) 190.
- [72] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [73] A. R. Khantoul, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2018).

- [74] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [75] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, CR. Chenthamarakshan, M. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *J Photochem Photobiol C* 9(4) (2008)171–192.
- [76] S. Rehman, R. Ullah, AM. Butt, ND. Gohar, *J Hazard Mater* 170(2–3) (2009) 560–569.
- [77] F. Chandezon et P. Reiss, *Techniques de l'ingénieur RE* . 22 (2004) 14.
- [78] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduno-Wilches, J. Alonso, A. Ortiz, *Catalysis today*, 166 (2011) 129-134.
- [79] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108 (1997) 1–35.
- [80] A. Rosset, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France (2017).
- [81] M. Haddou, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2010).
- [82] C. Minero, D. Vione, *Appl. Catal. B Environ*, 67 (2006) 257–269.
- [83] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8 (2007) 782.
- [84] J. Pernot, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2012).
- [85] Y. Nosaka, M.A. Fox, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1893–1897.
- [86] J.-M. Herrmann, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [87] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 75-85.
- [88] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [89] C.N. Satterfield, , MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- [90] D.F. Ollis, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480-484.
- [91] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2378.
- [92] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, 5 (2005) 151.
- [93] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [94] P.H. Miller, *Phys. Rev.* 60 (1941) 890.
- [95] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8 (2007) 782.
- [96] H. Soumia, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine 1 (2018).
- [97] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [98] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938
- [99] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J. Applied Physics*, (1998) 31.

***Chapitre 2 : Méthodes d'élaboration et
de caractérisation des couches minces
de ZnO non dopé et dopé par l'Argent***

I. Introduction

Dans ce deuxième chapitre, on va rappeler les méthodes d'élaboration des couches minces. Ensuite, on détaillera la méthode sol-gel associée à la technique de dépôt « dip-coating » utilisée pour la préparation de nos couches minces de ZnO et de ZnO dopé par l'argent (Ag) et on terminera ce chapitre par la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches minces élaborées.

II. Méthodes d'élaboration des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature physique ou chimique du processus de dépôt :

- PVD (Physical Vapor Deposition) : un procédé Physique en Phase Vapeur produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, ablation laser,...), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur.
- CVD (Chemical Vapor Deposition) : Un dépôt Chimique en Phase Vapeur qui résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule permettant de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux ou liquides qui réagissent chimiquement pour former une couche solide déposée sur différents types de substrats.

La classification de ces méthodes a été résumée dans le diagramme présenté dans la figure suivante :

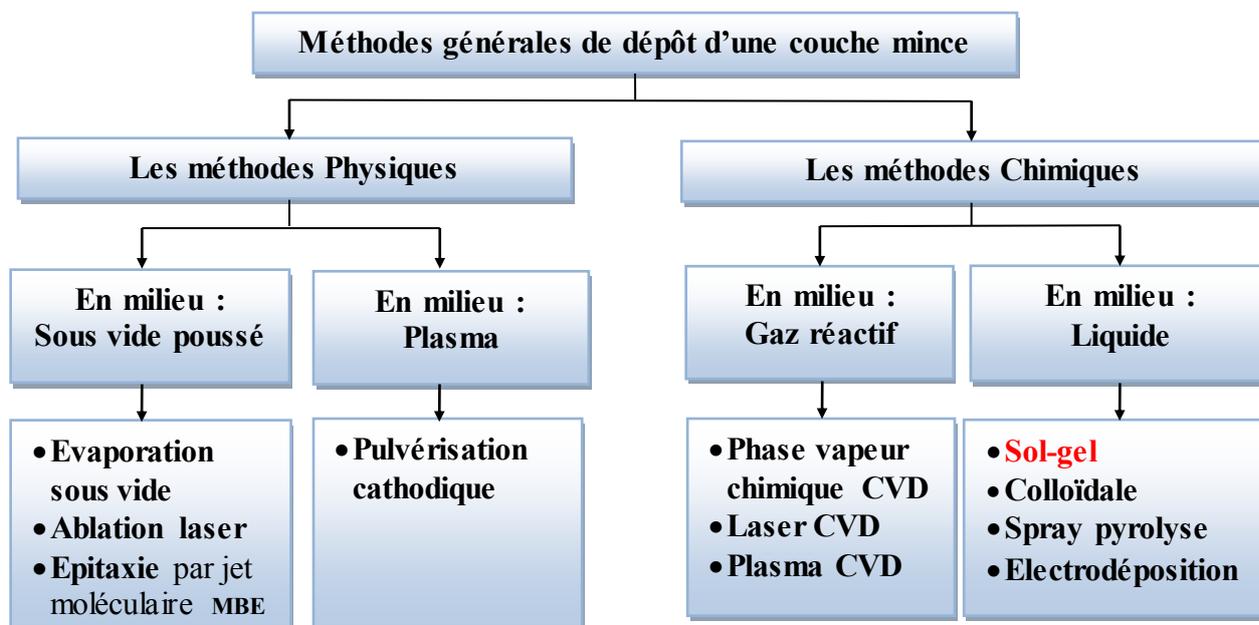


Figure II.1. Les principaux procédés de dépôt des couches minces.

II.1. La méthode d'élaboration par voie sol-gel

Le choix de la méthode d'élaboration de nos échantillons de couches minces de ZnO non dopé et dopé par différents pourcentages en poids d'Argent est porté sur la voie sol-gel vu les multiples avantages qu'elle offre. En effet, elle conduit à des produits de grande pureté et permet de contrôler la composition du matériau final à l'échelle moléculaire. Elle permet également une maîtrise du dopage et de l'épaisseur de la couche. L'obtention d'une couche mince à l'aide de cette méthode repose sur trois étapes essentielles: la préparation de la solution des précurseurs, le dépôt des couches minces par la technique dip-coating et le recuit (traitement thermique). Durant ces étapes, des phénomènes physiques, chimiques et mécaniques conduisent à la formation des oxydes de zinc sous forme de couches minces.

La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation des précurseurs moléculaires. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés.

La technologie sol-gel est une approche remarquablement polyvalente dans la fabrication des matériaux. Dans la chimie sol-gel, des particules de taille nanométrique sont d'abord formées puis reliées l'une à l'autre pour créer un réseau solide tridimensionnel (3D). Une telle technique permet aux scientifiques de modifier à la fois la composition et la structure des matériaux à l'échelle nanométrique. Afin de produire des matériaux sol-gel sous différentes formes telles que des poudres, des films, des fibres et des morceaux de matériau autoportants appelés monolithes, une des variantes de ce procédé schématisée sur la figure II.2 peut être réalisée [1].

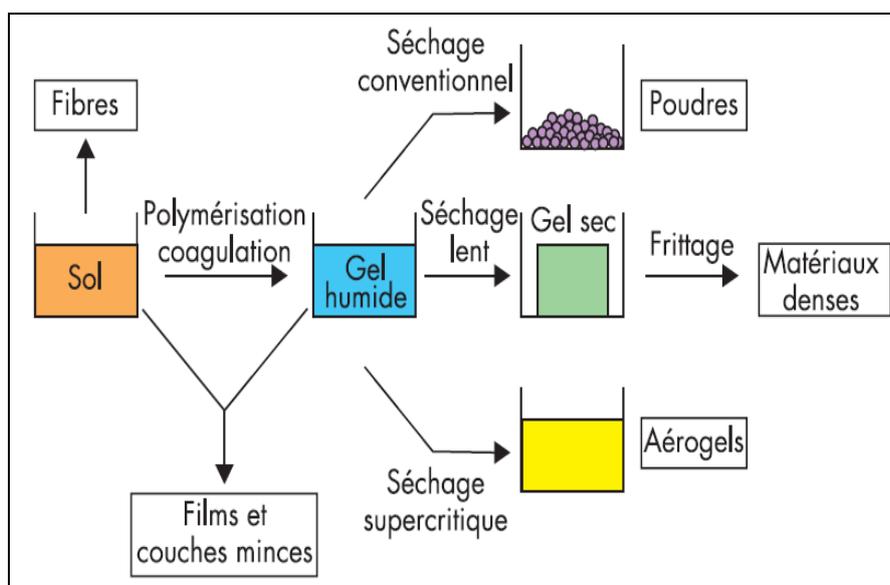


Figure II.2. Présentation du processus sol-gel [2].

La méthode sol-gel offre de nombreux avantages, notamment la faible température de traitement, l'homogénéité du produit final jusqu'à l'échelle atomique, la capacité de contrôler la

composition à l'échelle moléculaire et les faibles coûts des matériaux et des technologies utilisés. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des films de haute qualité et une épaisseur qui peut atteindre in micron (difficile à obtenir en utilisant le système de dépôt physique), ainsi que de synthétiser des matériaux de compositions complexes, de former des produits de pureté plus élevée par l'emploi de réactifs de grande pureté et finalement de réaliser des revêtements sur des géométries complexes [3].

On constate que les matériaux de départ utilisés lors de la préparation du sol sont habituellement des sels métalliques inorganiques et des composés organo-métalliques. La formation de sol se réalise par la réaction d'hydrolyse et les réactions de polycondensation [3,4]. Un autre traitement du sol permet de former des matériaux céramiques sous différentes formes. Les films minces peuvent être déposés par la méthode dip-coating ou par la méthode spin-coating. Quand le sol est coulé dans un moule, un gel humide est formé. A travers le séchage et les traitements thermiques, le gel est transformé en céramique dense ou des matériaux en verre. Si le liquide contenu dans un gel humide est éliminé dans un état supercritique, on obtient une matière d'aérogel hautement poreuse et extrêmement de faible densité. Lorsque la viscosité d'un sol est ajustée dans une plage de viscosité appropriée, des fibres céramiques peuvent être extraites du sol [1].

Généralement, les réactifs de départ sont les alkoxydes (alcoolate) $(M_x(OR)_y)$ où 'M' est l'élément de valence y et 'OR' le groupe alkoxyde. En fait, ils présentent des propriétés utiles pour contrôler la synthèse chimique des oxydes. La transition du sol au gel exige deux étapes clés: l'hydrolyse et la polycondensation.

L'hydrolyse, une étape dans la dégradation d'une substance, se réalise par addition de petites quantités d'eau. On utilise habituellement un solvant non aqueux tel que l'alcool pour obtenir une solution homogène. Dans la réaction d'hydrolyse, les groupes alkoxydes (alcoolates) (OR) sont remplacés par des groupes hydroxyles (OH) [5]:

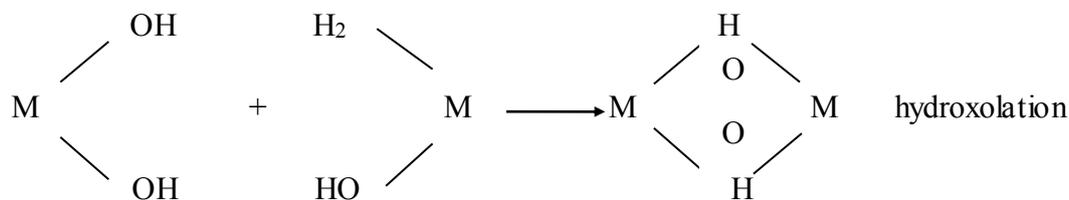


Le taux d'hydrolyse dépend de nombreux facteurs. En effet, une augmentation de la densité de charges sur le métal, le nombre d'ions métalliques pontés par un hydroxo ou oxo-ligand et la taille des groupes alkyles [6, 7] participent à provoquer une réaction. Contrairement, la réaction inverse (estérification) a tendance à se produire pendant l'inhibition (à mesure que le nombre d'hydroxo-ligand coordonnant M augmente) ou lorsque le pH, la température, l'eau et la concentration en solvant. Concernant les oxydes métalliques, grâce à leur forte électronégativité par rapport au métal, les liaisons M-O-M sont fortement polarisées et les taux d'hydrolyse sont

élevés. Au contraire, les taux d'hydrolyse des alkoxydes non métalliques sont plus lents. Ceci est très indispensable pour les systèmes à plusieurs composants où les différentes vitesses d'hydrolyse des précurseurs donnent des temps de gélification différents. Dans ce cas, un gel non homogène est formé. De nombreuses solutions peuvent être adoptées pour résoudre ce problème. Celles-ci pourraient être :

- 1) L'utilisation d'alkoxydes doubles avec une stoechiométrie précise.
- 2) Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus réactif en utilisant des inhibiteurs de réaction.
- 3) Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus lent par une pré-hydrolyse catalysée (acide ou basique).

Les réactions de polycondensation se produisent en même temps que l'hydrolyse conduisant soit à la disparition d'une molécule d'eau [5]:



ou à la disparition d'une molécule d'alcool:



Dans tous les cas, des ponts hydroxylés ou oxygénés sont formés conduisant à des espèces condensées. A la fin du processus, tous les atomes d'oxygène sont reliés à des atomes d'oxygène et on obtient un réseau d'oxyde hydraté.

Avantages et Inconvénients de la méthode sol gel

Parmi les avantages de la méthode sol-gel, on peut citer :

- ✓ La facilité de la mise en œuvre.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces) avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Le procédé se fait à basse température ou proche de la température ambiante.
- ✓ La possibilité de dopage en phase sol.
- ✓ La porosité du matériau obtenu permet un dopage en phase gel.

- ✓ La possibilité d'avoir des matériaux homogènes et stœchiométriques.
- ✓ La possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération

Les principaux inconvénients sont :

- ✓ Les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde /solvant /eau) qui gouvernent la structure finale du matériau.
- ✓ Utilisation de composés coûteux qui limitent le domaine d'application
- ✓ Les risques de craquelures qui se produisent lors du séchage

II.2. Elaboration des couches minces

II.2.1. Les précurseurs chimiques intervenant dans la préparation des solutions

La méthode sol-gel est une méthode dite de chimie douce basée sur l'obtention d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante. Cette méthode fait intervenir en plus des solvants des additifs (catalyseurs) destinés à augmenter la solubilité du précurseur dans le solvant tout en stabilisant la solution. Ces agents catalyseurs sont nécessaires aux réactions de polymérisations. Les éléments intervenant sont :

- **Acétate de Zinc dihydraté** comme un précurseur du Zn dont les propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 - Forme : poudre
 - Couleur: Blanche
 - Point de fusion: 237°C
 - Masse molaire : 219,49 g/mol
 - Densité à 20°C : 1,74
 - Solubilité dans l'eau à 20°C : 430 g/l
- **Nitrate d'Argent** comme une source du dopant Ag dont les propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: AgNO_3
 - Forme: poudre
 - Couleur: Blanche
 - Point de fusion: 212°C

- Masse molaire : 169.8731 ± 0.0013 g/mol
 - Densité : 4,352
 - Solubilité dans l'eau à 25°C: 2340 g/l
- **2-Methoxyethanol** comme un solvant dont les propriétés physiques et chimiques sont :
- Formule: $C_3H_8O_2$ ou $CH_3OCH_2CH_2OH$
 - Forme: Liquide
 - Point de fusion: $-85^\circ C$
 - Masse molaire : 76.095 g/mol
 - Densité : 0.965
- **Monoéthanolamine (MEA)** comme un stabilisateur ou additif, leurs propriétés physiques et chimiques sont :
- Formule: $NH_2CH_2CH_2OH$
 - Forme : Liquide
 - Couleur : Incolore à jaune
 - Masse molaire : 61,08 g/mol
 - Densité: 1,01
 - Point d'ébullition: $170^\circ C$

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés. Chacun de ces éléments est capital pour la préparation de la solution précurseur, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable. Cette dernière peut précipiter, recristalliser ou encore s'évaporer rapidement. De ce fait plusieurs essais doivent être entrepris afin d'ajuster au mieux la composition de la solution ainsi que la quantité des produits ajoutés.

La solution est constituée d'un soluté (précurseur), d'un solvant et d'un catalyseur. Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont le nitrate et l'acétate de zinc, dans notre cas nous avons opté pour l'acétate de zinc dihydraté qui a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [8].

Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO notamment l'éthanol absolu [9], le méthanol [10], l'isopropanol [11] et le 2-methoxyethanol [12]. Dans ce travail nous avons utilisé deux types de solvants, à savoir le 2-methoxyethanol ayant un point d'ébullition élevé et le méthanol 96% qui s'évapore plus rapidement.

Les catalyseurs peuvent être des amines comme le monoéthanolamine (MEA) et le diéthanolamine (DEA) ou des acides comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique.

Généralement, le solvant impose le choix du catalyseur. Dans notre cas nous avons utilisé le monoéthanolamine (MEA) qui est le plus adéquat avec le 2-methoxyethanol.

II.2.2. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag

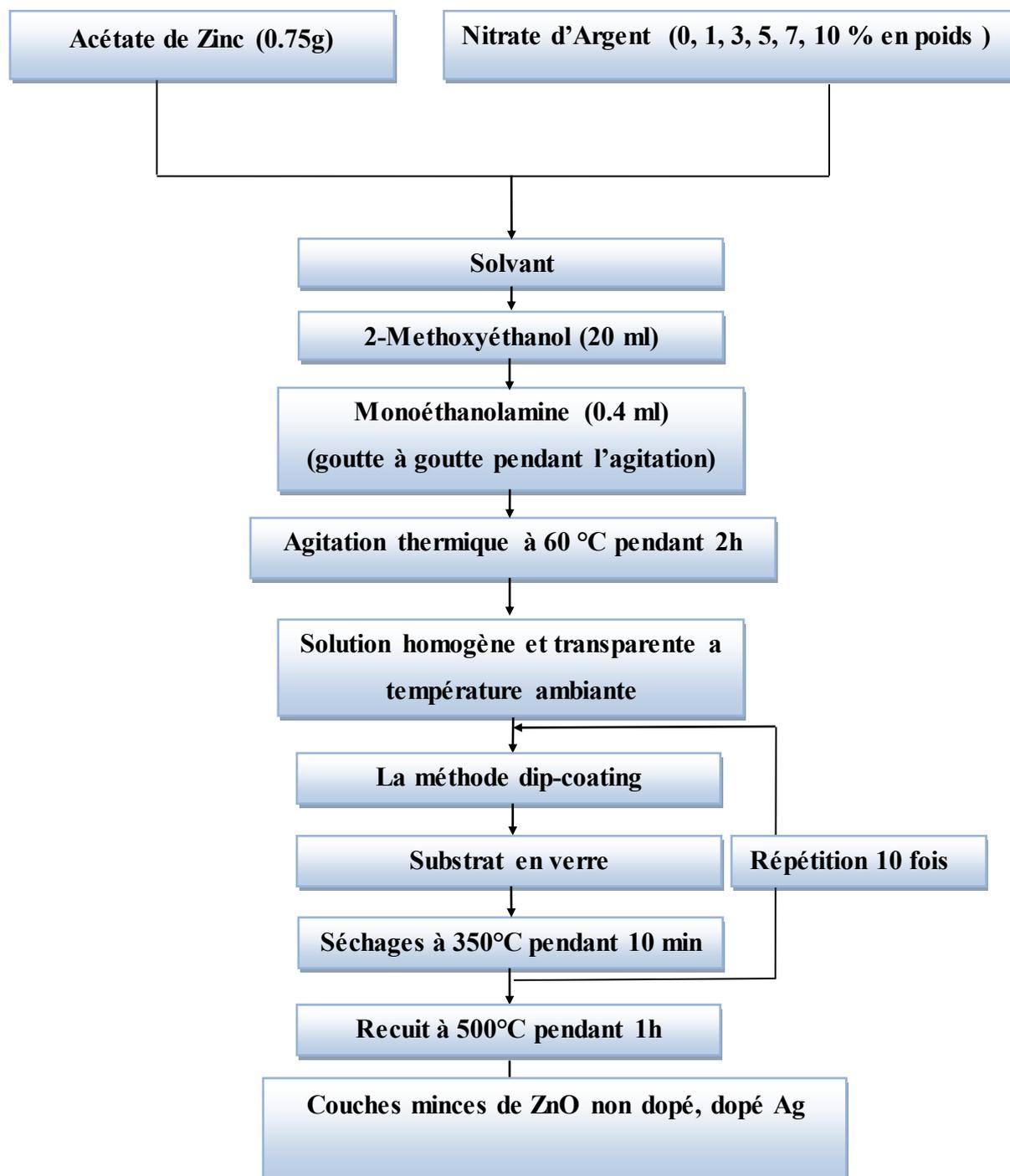


Figure II.3. Diagrammes d'élaboration de nos couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag pour différentes concentrations par voie sol-gel utilisant la technique dip-coating.

II.3. Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO

Il existe plusieurs techniques de dépôt des couches minces à partir d'une solution : par exemple le dépôt par aérosol-gel, spin ou dip-coating. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé la technique dip-coating. L'une des caractéristiques les plus intéressantes de la voie sol-gel est sa possibilité d'utiliser la solution homogène obtenue pour déposer des films minces par dip-coating.

Le dispositif de dépôt par la méthode dip-coating utilisé dans ce travail est représenté sur la figure II.4. Le substrat (en verre) est suspendu au-dessus de la solution à l'aide d'une pince fixée à une tige reliée elle-même à un moteur. La tige est animée d'un mouvement de translation verticale et peut ainsi tremper et tirer le substrat dans la solution à une vitesse préalablement réglée.

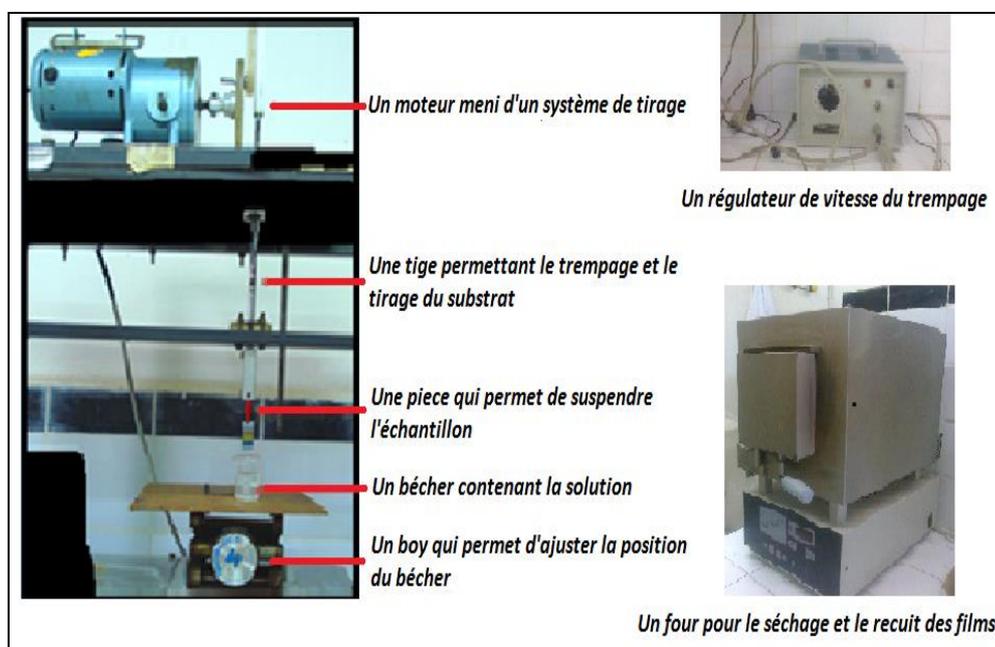


Figure II.4. Montage expérimental du dip-coating.

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée (dans notre cas 10 s/mer). La figure II.5 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage et le tirage à température ambiante après l'évaporation du solvant à 100°C. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

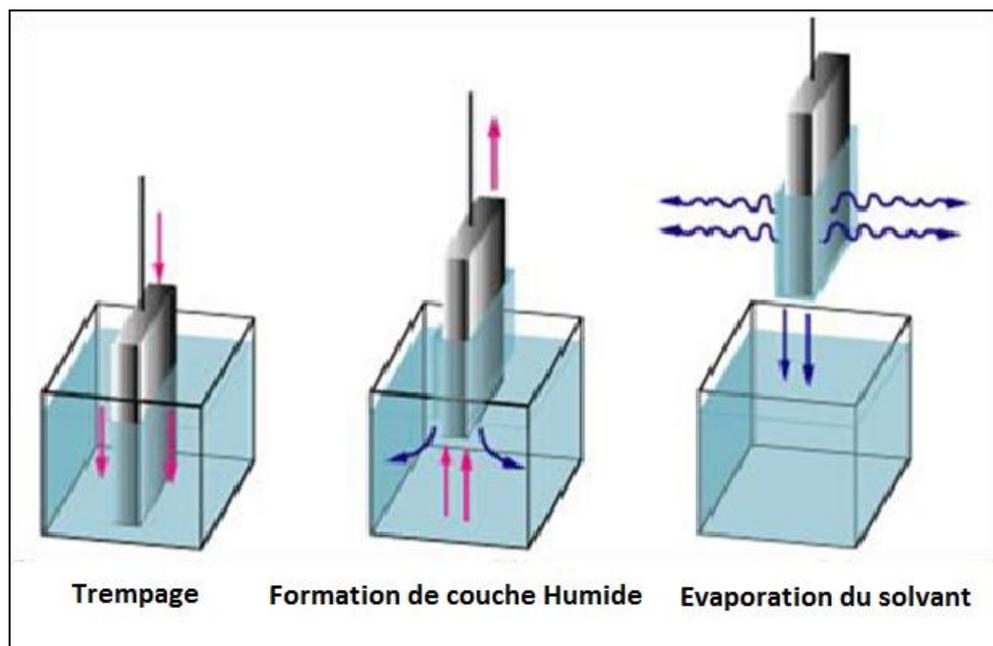


Figure II.5. Les étapes de dépôt par la technique Dip-coating [2].

II.4. Mécanismes de la formation de la couche

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance.

II.4. 1. Nucléation :

Quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur, arrivent à la surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber. Au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres pour former des amas (clusters). Par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation.

II.4. 2. Croissance :

La phase de croissance est la suite de la nucléation. Selon les paramètres de dépôt, la croissance de la couche peut être divisée en trois modes [13]:

II.4. 2.1. Type couche (Frank-van der Merwe) : Ce mode de croissance couche par couche (2D) (figure II.6) est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat.

II.4. 2.2. Type îlot (Volmer-Weber) : Ce mode de croissance se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte qu'avec ceux du substrat. De ce fait, les îlots issus de la

phase de germination finissent par coalescer pour former des couches continues de colonnes (3D) (figure II.6).

IV.4. 2.3. Type mixte (Stranski-Krastanov) : Le mode de croissance couche îlot, c'est une combinaison entre les modes précédents : une croissance 2D suivie d'une croissance 3D.

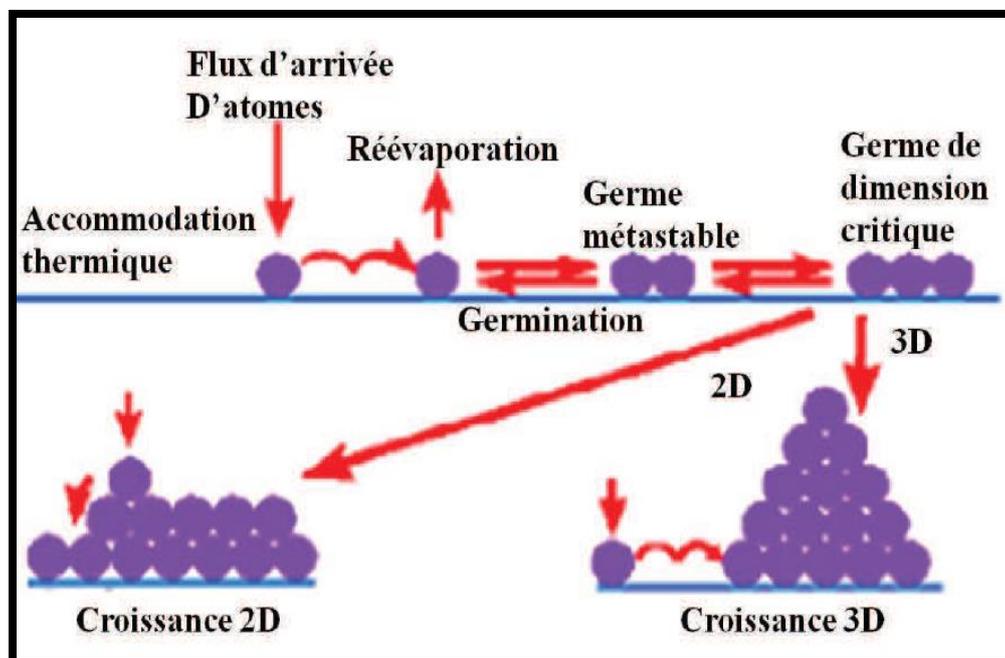


Figure II.6 : Modes de croissance de la couche mince.

II.5. Substrats

II.5.1. Choix des substrats

Le choix du substrat est gouverné par la nature de l'application recherchée, en effet certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme le silicium et d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat semiconducteur comme le silicium. Donc, il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction. Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de substrat en verre (lames de verre). Les substrats sont des lames de verre industriel, de forme rectangulaire (7.7 cm x 2.6 cm) et sont amorphes et non conducteurs.

II.5.2. Nettoyage des substrats

Les substrats en verre ont été nettoyés pour enlever toutes traces organiques à la surface, la procédure se résume par le protocole suivant de nettoyage des substrats :

- Eau distillée
- Acétone
- Ethanol

II.6. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse

II.6.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.6.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la composition, la structure cristallographique et la microstructure des matériaux. En effet, grâce aux développements des diffractomètres et à l'amélioration des méthodes d'analyse des profils de raies, la DRX prend place, actuellement, comme un outil puissant pour la détermination de la microstructure des matériaux. L'analyse du profil des raies est une technique de diffraction utilisée pour avoir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. Le diffractogramme d'un matériau polycristallin ne présentant pas de contraintes de maille, formé de particules de tailles supérieures à 500 nm, est composé de pics très fins. Les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. En effet, plus la taille des cristallites diminue et plus les pics de diffraction X ont tendance à s'élargir. Des variations dans la maille causées par des contraintes provoquent également l'élargissement des pics de diffraction. Par conséquent, la caractérisation par la DRX de l'état microstructural d'un matériau polycristallin dépend directement des relations entre la forme du pic de diffraction et la microstructure d'une part, la position des pics et les contraintes macroscopiques d'autre part.

Maintenant, il y a plusieurs techniques d'analyse des profils des raies de diffraction X. Parmi les méthodes les plus utilisées, on cite la méthode de Scherrer-Wilson. Cette méthode, incorporée récemment dans un logiciel d'ajustement des diffractogrammes de diffraction X, basé sur des fonctions mathématiques (Lorentzienne, Gaussien, ...) pour bien décrire le profil des raies de diffraction X et faire une analyse qualitative et quantitative d'un matériau donné. Parmi les logiciels les plus utilisés, on cite le HighScore Plus. Ce logiciel a des avantages et des inconvénients, dans le but d'exploiter un diffractogramme de diffraction X et faire une analyse quantitative, qualitative et microstructural d'un matériau donné. Le logiciel HighScore Plus de Philips a été fréquemment exploité et parfaitement maîtrisé.

De nos jours, et avec ce logiciel, on arrive à identifier les différentes phases qui peuvent exister dans les couches minces de ZnO dopé Ag. Aussi, nous pouvons calculer simultanément la taille des nano-cristallites et le taux de microdéformations. En outre, le paramètre du réseau est facilement calculable avec ce logiciel.

II.6.1.2. Principes de base de la mesure

La méthode générale repose sur le principe de bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue est appelée le diffractogramme [14].

II.6.1.3. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction

Les intensités en fonction des angles de déviation ou balayage de l'échantillon ($I=f(2\theta)$), formant un diffractogramme ou spectre de diffraction de rayons X ou également diagramme de diffraction (figure II.7.), intègrent des intensités parasites appelées fond continu ou bruit de fond [15].

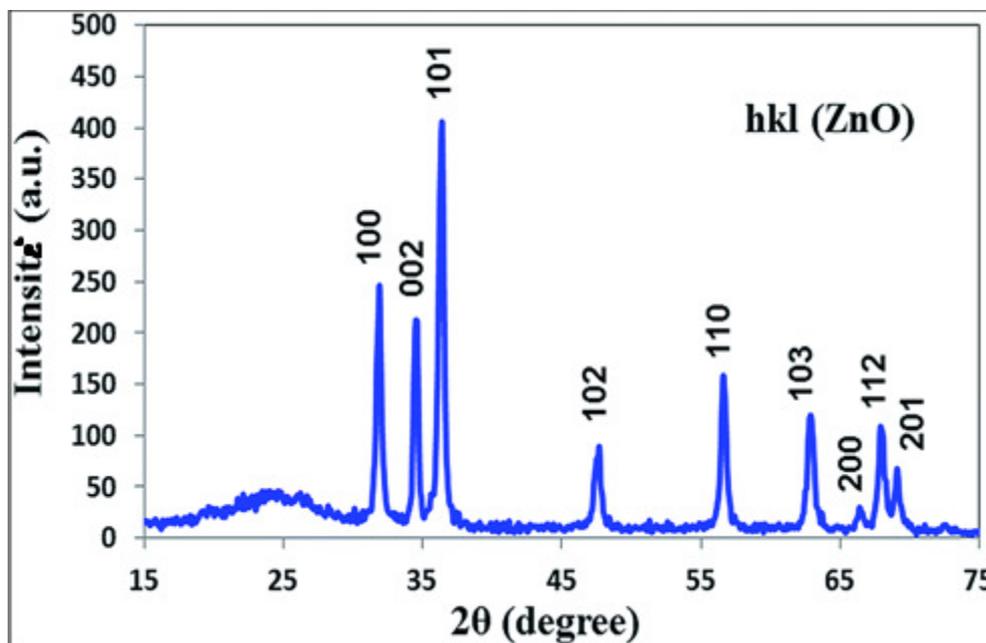


Figure II.7. Diagramme de diffraction des rayons X du ZnO [15].

Dans le but d'analyser la diffraction on a utilisé le diffractomètre de type X'PertPro de Panlytical du Laboratoire de Cristallographie de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 représenté sur la figure II.8. L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de

rayons X bougent symétriquement. Les RX sont produits par une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).



Figure II.8. Photo du Diffractomètre X'PertPro de Panlytical du Laboratoire de Cristallographie de Université des Frères Mentouri Constantine 1.

II. 6.2. Spectroscopie Raman

L'analyse par Spectroscopie Raman se fait par excitation du matériau porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser (figure II.9). La molécule revient dans son état initial sans modification de l'état énergétique si le photon est diffusé élastiquement. Les diffusions Raman entraînent une variation de la polarisabilité de la molécule. L'effet Raman est un transfert d'énergie se produisant entre le photon incident et la molécule. La diffusion Anti-Stokes est le cas où la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffusé possède une énergie supérieure au photon incident. Et quand le rayonnement diffusé présente la même fréquence et donc la même énergie que le photon incident c'est la diffusion Rayleigh. Au contraire, lorsque la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffusé possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. Cependant, dans certains cas (à ~ 1 sur 10^7), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu.

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé : c'est le déplacement Raman.

Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. La diffusion Stokes est beaucoup plus fréquente que la diffusion Anti-Stokes, donc les raies Raman-Stokes seront beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.

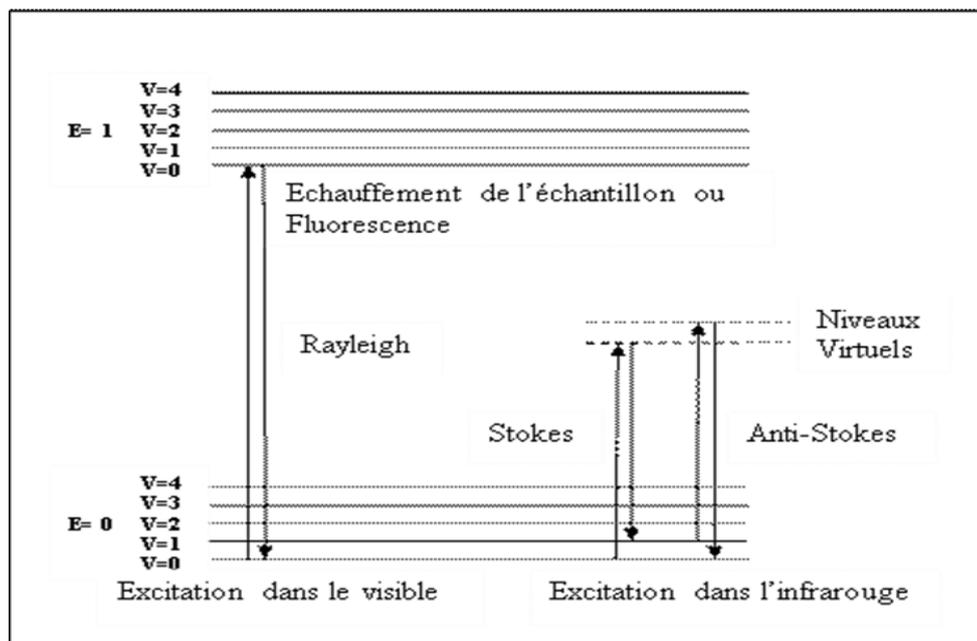


Figure II.9. Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Les spectres μ -Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, laboratoire de cristallographie, équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 qui permet l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant soit un laser vert de longueur d'onde 532nm, soit un laser proche IR de longueur d'onde 785 nm (figure II.10).



Figure II.10. Spectromètre μ -Raman du laboratoire de cristallographie de l'université Frères Mentouri- Constantine 1.

II. 6.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie de la surface et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, présente des vues qualitatives, mais aussi l'étendue de sa profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) font du M.E.B un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en physique des matériaux.

Les échantillons ont été analysés par un microscope électronique à balayage environnemental (qui permet de travailler sur des échantillons non conducteurs sans traitement de métallisation) de type ESEM XL 30 FEG Philips (figure II.11).



Figure II.11. Microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 FEG Philips.

II. 6.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'observation qui permet également de visualiser la surface des couches de ZnO, mais de manière quantitative. Cela veut dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

La fonction de microscope AFM est de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le principe consiste à mesurer les forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, et elles sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Le changement dans la force entre la pointe et la surface entraîne une tension sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de la surface. Son principe consiste sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique. Un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est connu par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. A propos du second mode, les interactions entre la pointe et la surface dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On

mesure donc les changements d'amplitude de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet ainsi la mesure de la déviation [16]. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II.12. La figure II.13 présente l'appareil utilisée.

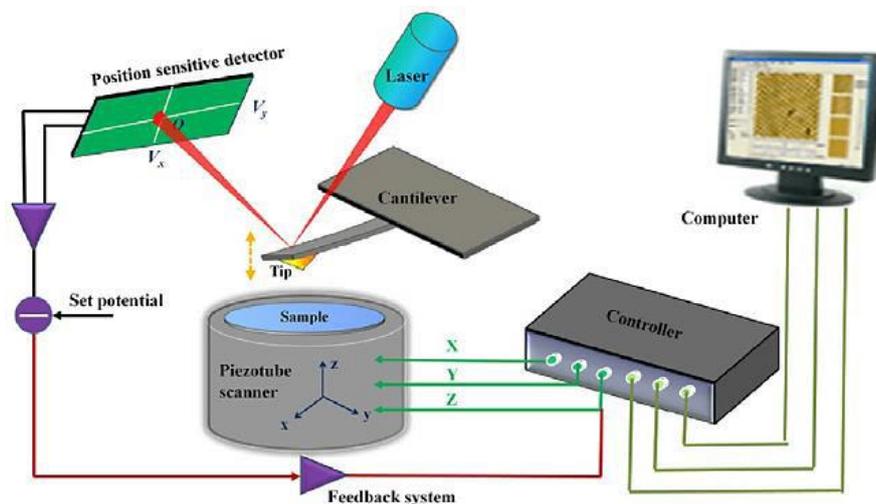


Figure II.12. Schéma de principe du microscope à force atomique [16].



Figure II.13. Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Research-A100 de l'université d'Oum El Bouaghi.

II. 6.5. Mesure de l'épaisseur des films déposés :

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer les épaisseurs des films déposés soit directement ou en faisant appel à d'autres paramètres liés à l'épaisseur. Parmi les méthodes les plus fréquentes et les plus pratiques de mesure de l'épaisseur des couches, on peut citer :

a. Profilométrie (mesure mécanique)

La profilométrie est une méthode mécanique pour mesurer l'épaisseur des couches qui est facile à mettre en œuvre. On contrôle la hauteur d'un capteur qui traverse une différence d' hauteur dans la couche (figure II.14). L'avantage important de la profilométrie est qu'on peut l'utiliser pour toutes les couches solides et également les couches métalliques.

Dans cette technique l'épaisseur des couches est déterminée avec la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt. L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat. Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [17].

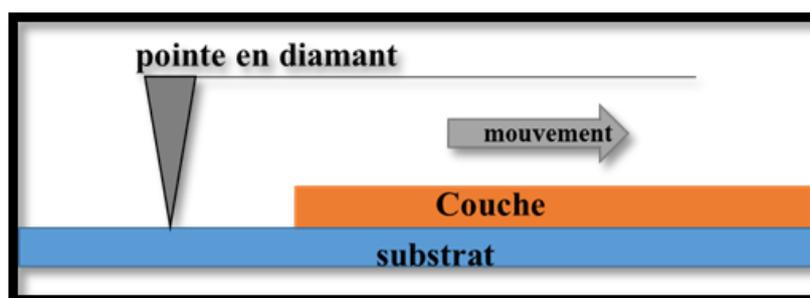


Figure II.14 : Mesure de l'épaisseur par profilométrie.

II. 6.6. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Elle a été utilisée dans le but de mesurer la transmittance totale (T) et la réflectance totale (R) des couches minces.

La spectrophotométrie UV-Visible consiste à étudier l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière. Le mode opératoire d'analyse diffère en fonction de type de la grandeur (T ou R) à vouloir mesurer. Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre I_0 (intensité du faisceau lumineux incident) et I (intensité du faisceau lumineux Transmis) (figure II.15). La transmittance en pourcentage peut être déduite selon l'équation suivante :

$$T(\%) = I/I_0 * 100 \quad (\text{II.1})$$

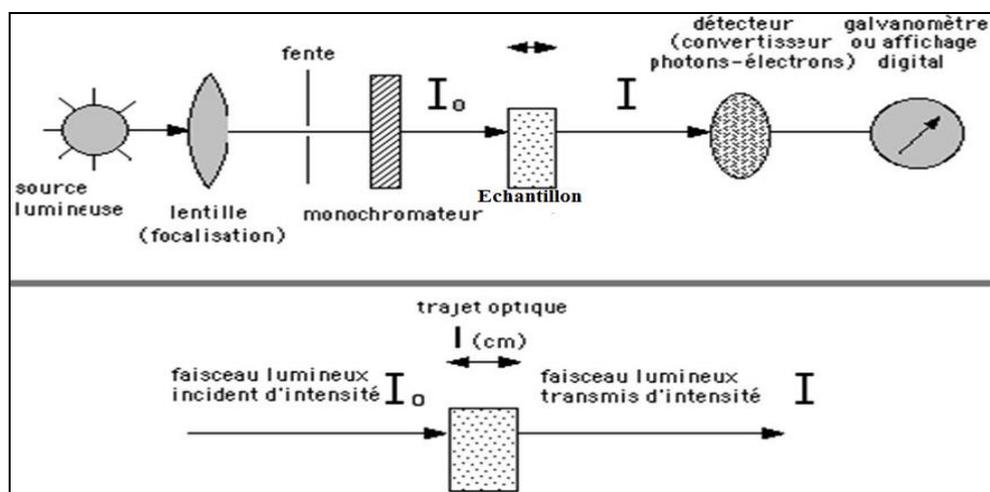


Figure II.15. Principe de spectrophotomètre UV-Vis [2].

Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630) (figure II.16.). C'est un instrument à double faisceaux avec deux sources. Il est équipé d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. Le montage Littrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution.

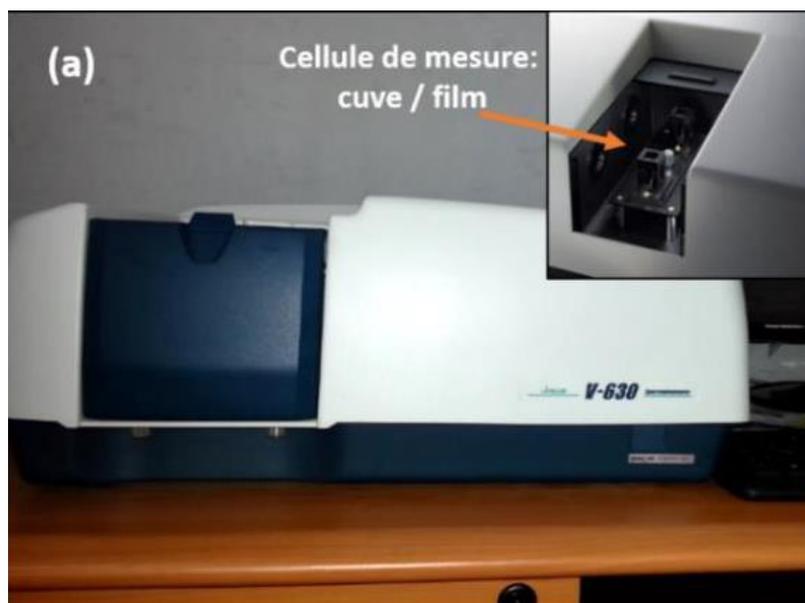


Figure II.16. Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasco V-630) de l'université d'Oum El Bouaghi.

II. 6.7. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de luminescence est une autre technique utilisée pour l'étude de nos couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag. Elle consiste à mesurer essentiellement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été réalisées à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (figure II.17.), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

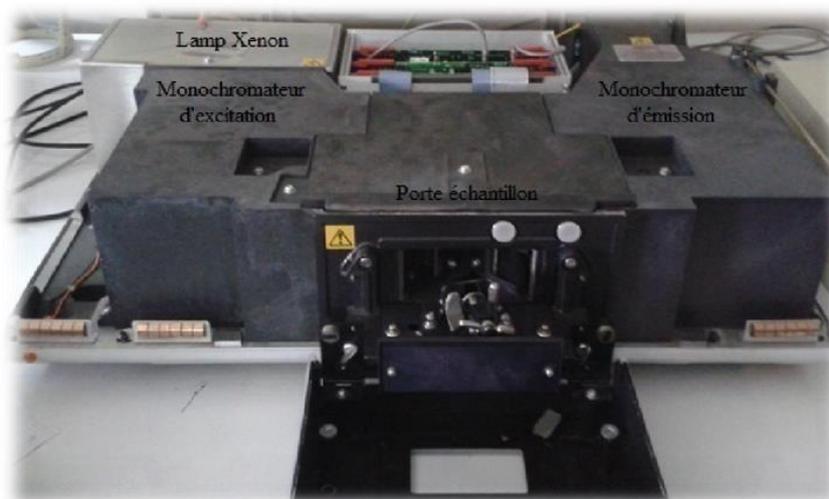


Figure II.17. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

II. 6.7.1. Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être entraînée de différentes façons, particulièrement en irradiant le matériau considéré avec des photons (photo-luminescence), des rayons X (roentgéo-luminescence ou luminescence X), des particules α , β (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodo-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Ce phénomène de luminescence se décompose au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit notamment à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

La figure II.18 ci-dessous représente le schéma optique de l'appareil. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

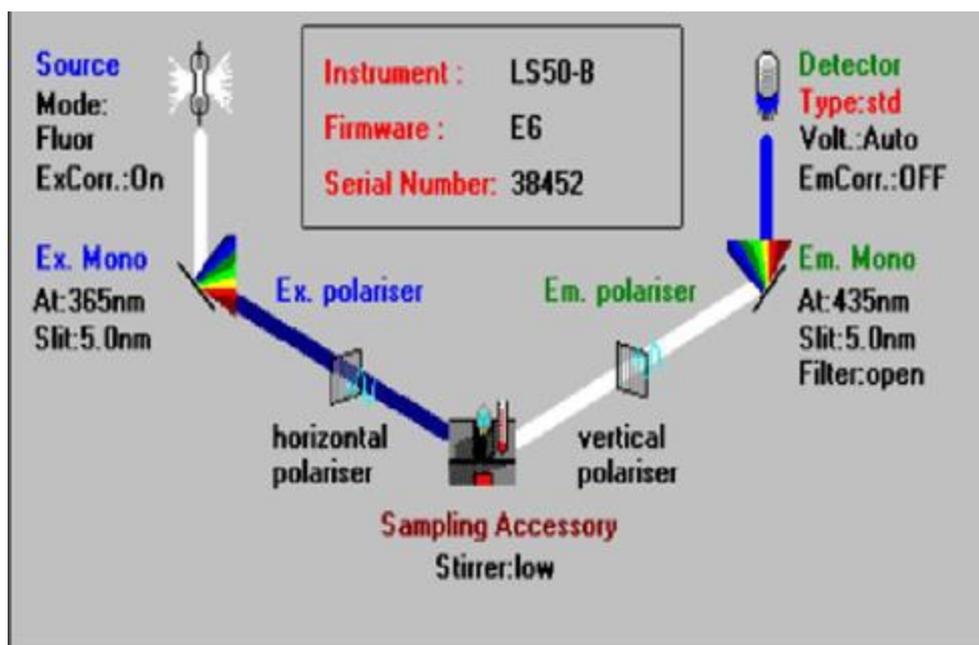


Figure II.18. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

L'intensité du faisceau excitateur, qui est nécessaire pour déterminer le rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont ajustés. La résolution spectrale repose sur la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

II. 6.7.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

Le spectre d'émission (ou spectre de luminescence) est la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Quand on mesure le spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée grâce au monochromateur d'excitation.

On fait un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse avec un monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en

effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil employé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler plusieurs paramètres intervenant lors des mesures : la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur... etc. Ce spectromètre est relié à un accessoire qui permet de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristal, couches minces).

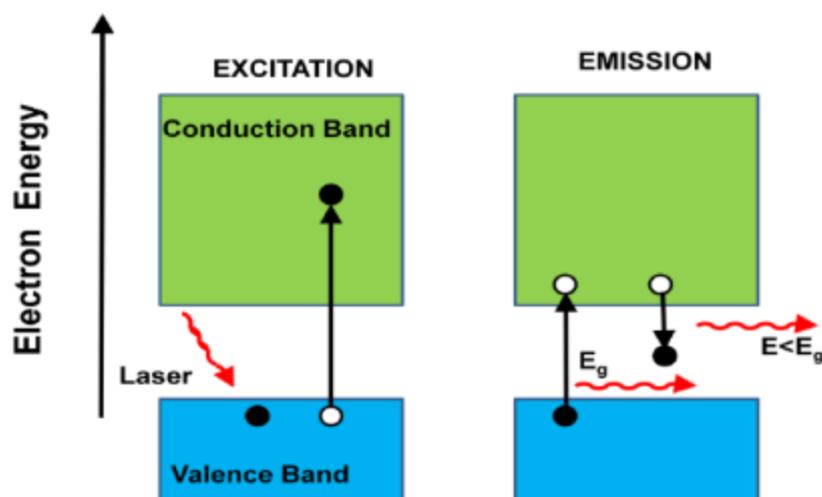


Figure II.19. Mesure des spectres d'excitation et d'émission

II.6.8. Caractérisation électrique

On peut mesurer la résistivité par :

II.6.8.1. Mesure de la résistivité électrique

Cette Technique de mesure se fait habituellement à l'aide d'un dispositif à quatre points (figure II-21). Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes métalliques séparées par une distance s en surface de l'échantillon dont on veut déterminer sa résistivité. Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel entre les deux pointes internes. Cette méthode peut s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée $R_{\square}(\Omega)$ et la résistivité ρ ($\Omega.cm$) sont donnée par les relations suivantes [18] :

$$R_{\square} = 4.53 * V / I \quad (II.2)$$

$$\text{et } \rho = 4.53 * e * V / I \quad (II.3)$$

Avec : V : représente la tension mesurée (V), I : le courant imposé (A), S : la distance entre les pointes (cm) et e : l'épaisseur des couches (cm).

Pour pouvoir appliquer ces formules, il faut tenir compte de deux paramètres vis-à-vis de l'épaisseur e de la couche :

a) $e < 0.1.S$: Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer que l'on n'a aucune perte de signal due à la diffusion en profondeur dans la couche.

b) Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à $20.S$ des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies et donc éviter une perturbation des lignes de champ électrique.

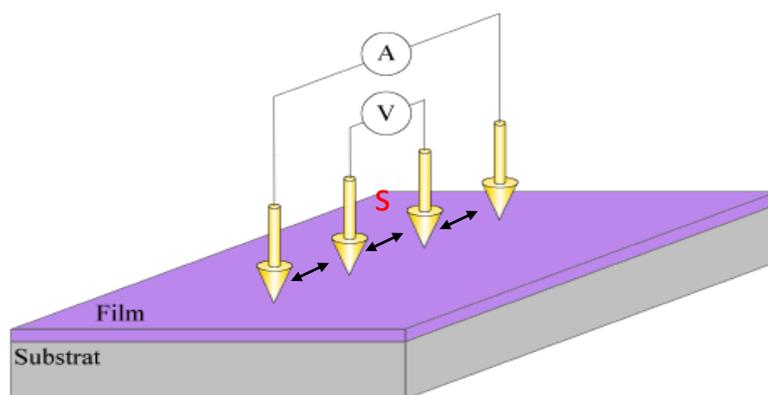


Figure II.20 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes[19].

L'avantage de ce système est de permettre des mesures rapides du fait qu'aucune préparation n'est à faire pour constituer les contacts du circuit extérieur. Un système mécanique simple appuie les quatre forces réglables et reproductibles. Cette méthode est non destructive.

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée σ et exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = nq\mu \quad (\text{II. 3})$$

Avec n : densité de porteurs de charges (cm^{-3}).

μ : Mobilité des porteurs de charges ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

q : Charge de l'électron.

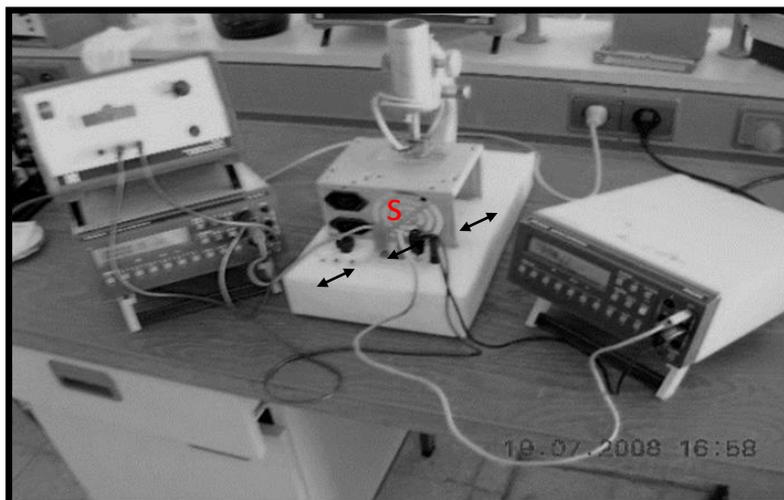


Figure II.21 : Montage utilisé pour la mesure de la résistivité électrique.

II.6.9. Processus de la Photocatalyse

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein du laboratoire de cristallographie de l'université Frères Mentouri de Constantine1, les tests ont reposé sur l'estimation de la dégradation d'un composé organique dans un milieu liquide.

II.6.9.1 Source d'irradiation

Dans notre travail, nous avons utilisé une source d'irradiation lumineuse qui est une lampe de type VL-215.LC . Le spectre d'émission de cette lampe est illustré sur la figure II.22.

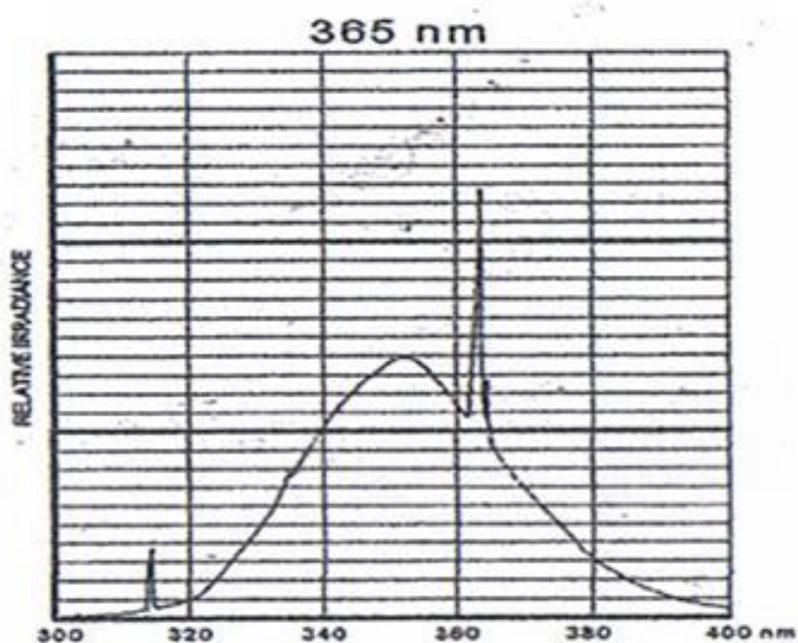


Figure II.22 : Spectre d'émission de la lampe VL-215.LC [20].

II.6.9.2. Domaine d'irradiation

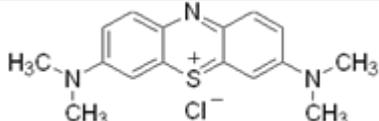
Le domaine d'irradiation utilisé durant cette thèse est : ultraviolet centré à 365nm.

II.6.9.3. Polluant

✓ Le Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est une molécule polycyclique qui contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dont les propriétés sont présentées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

| Nom | Structure chimique | Masse molaire | Solubilité |
|-------------------|---|---------------|------------|
| Bleu de méthylène |  | 319.85 g/mol | élevée |

✓ Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de BM (10 ppm) à pH initial est montré dans la figure II.23. Dans la partie du visible, ce spectre présente une large bande avec un maximum situé à 654 nm résultant de la transition $n \rightarrow \pi^*$ responsable de la coloration bleu de BM. Cette longueur d'onde est utilisée lors de cette étude. Peu importe, le milieu acide ou basique, le spectre d'absorption de BM ne change pas. Il s'agit donc de la même espèce en solution.

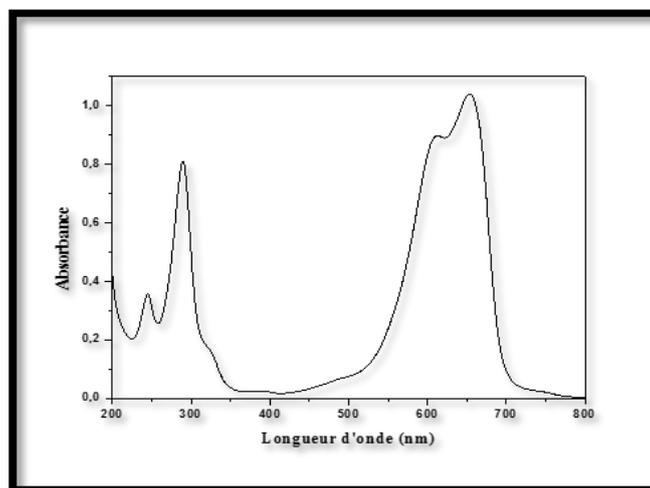


Figure II.23 : Spectre d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène[20].

La figure II.24 représente une image photographique montrant le montage expérimental d'évaluation photocatalytique du ZnO, sous irradiation d'UV. la lampe VL-215.LC

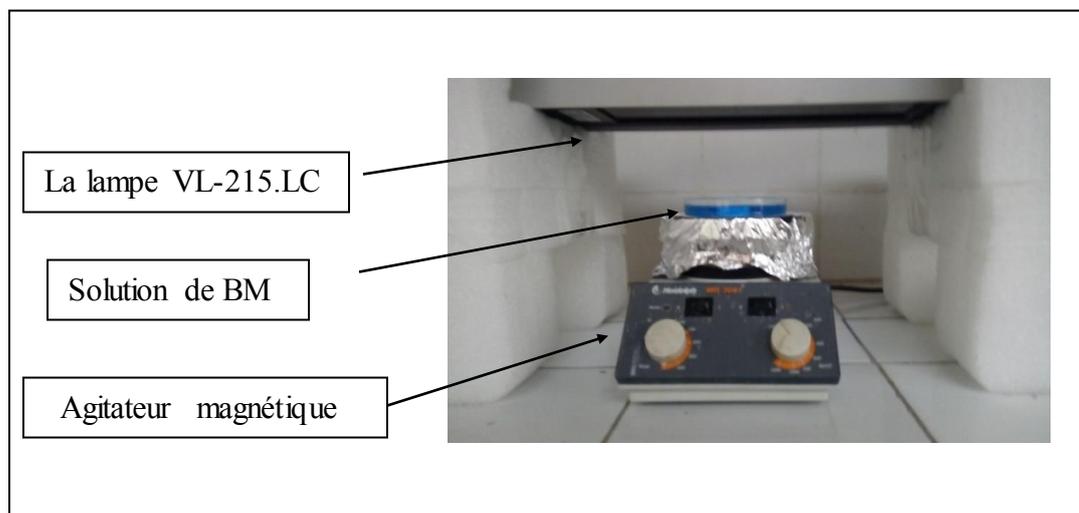


Figure II.24. Image photographique montrant le montage expérimental d'évaluation photocatalytique du ZnO, sous irradiation UV.

Après chaque 20 min d'irradiation, 4 ml de la suspension réactionnelle ont été extraits pour mesurer la l'absorbance du BM résiduel à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-vis dans la plage de 280 à 750 nm. Les données obtenues à partir de la mesure de l'absorbance ont ensuite été utilisées pour calculer la concentration résiduelle du colorant à l'instant t, et pour présenter la cinétique de dégradation en utilisant la relation (II.4).

$$-\ln C/C_0 = K.t \quad (II.4)$$

Où (C_0) : concentration initiale, (C) désigne une concentration résiduelle, (K) est la constante cinétique de pseudo-premier ordre. Le taux de dégradation (τ) a été calculé par la formule suivante (II.5) :

$$\tau\% = \left[\frac{C_t - C_0}{C_0} \right] \times 100 \quad (II.5)$$

III. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode de synthèse sol-gel et la technique de dépôt dip-coating utilisée pour élaborer nos couches minces de ZnO et de ZnO dopé par l'Ag. Aussi nous avons donné une description de toutes les techniques de caractérisation employées pour suivre l'évolution des propriétés de nos couches minces avec les conditions d'élaboration.

Références-Chapitre 2

- [1] O. Tari, Thèse de Doctorat, Université de Naples Federico II, Italie (2013).
- [2] B. Rahal, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine 1, Algérie (2017).
- [3] C. J. Brinker, S. W. Scherer, Sol-Gel science, Academic Press: New York, (1990).
- [4] C.J. Brinker, B.C. Bunker, D. R. Tallant, K. J. Ward, R. J. Kirkpatrick, Am. Chem. Soc. 26 (1988) 314-332.
- [5] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 11-16.
- [6] L. C. Klein, G.J. Garvey, Mater. Res. Soc. Sym. Proc. 32 (1984) 33-36.
- [7] K. D. Keefer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) 15-24.
- [8] M. T. Duffy, W. Kern, RCA review A, 25 (1970) 754-770.
- [9] M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. 15 (1845) 319.
- [10] D. I. Mendelejev, Khim.Zhur. Sok.i. Eng. 4 (1860) 65.
- [11] C. B. Hurd, Chem. Rev. 22 (1938) 403.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Academic Press, San Diego (1989).
- [13] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, Journal Materials Science 2(1991) 40.
- [14] A. Aissat, E. Bouassa, TP diffraction X, Université Caen Basse, Normandie (2006).
- [15] V. Caron, Thèse de Doctorat, Université Lille 1, France (2006).
- [16] A. Taabouche, Thèse de Doctorat, Université frères Mentouri Constantine1, Algérie (2015).
- [17] K. T. Ramakrishna Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat.Techn. 113 (2002) 151-152.
- [18] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [19] C. Davesme, Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse, Normandie (2014).
- [20] S. Haya, Thèse de Doctorat, Université frères Mentouri Constantine 1, Algérie (2018).

***Chapitre 3 : Caractérisation des
couches minces de ZnO non dopé et
dopé par l'Argent***

I. Introduction

Principalement, le bon choix des différents paramètres d'élaboration des couches minces est très important pour la maîtrise des propriétés structurale, morphologique et optique de ces dernières. Nos couches minces d'oxyde de zinc ont été préparées par voie Sol-Gel et déposées sur des substrats en verre en utilisant la technique Dip-coating.

Après élaboration, les couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Argent (Ag : 0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids) ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-Visible, la photoluminescence (PL) et la conductivité électrique.

II. Caractérisations des couches minces élaborées

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure III.1 présente la superposition de tous les diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) déposées sur des substrats en verre. Les diffractogrammes ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro de Philips ($\lambda_{Cu} = 1.54059 \text{ \AA}$) dans l'intervalle de diffraction en 2θ entre 20° et 80° avec un pas de balayage de 0.02° et une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$. On observe, pour toutes les couches des pics de diffraction correspondant à la phase du ZnO de structure hexagonale (JCPDS Card N° 00-036-1451). De plus, pour la couche de ZnO dopé 10% en poids Ag, on note la présence de pics de diffraction correspondant à une phase secondaire d'AgO de structure cubique (JCPDS Card N° 00-076-1489). On assiste donc à la formation d'un nano-composite de ZnO/AgO.

Après l'identification des phases existantes (ZnO et AgO) par le dépouillement des diffractogrammes, les résultats du calcul des paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites utilisant le logiciel X'Pert HighScore Plus de Philips ainsi que les contraintes sont donnés dans les tableaux III.1 et 2. On remarque aussi que tous les spectres de diffraction présentent un pic de diffraction plus intense situé autour de 34.5° correspondent au plan (002), donc nos couches cristallisent selon une orientation préférentielle perpendiculaire au plan (002).

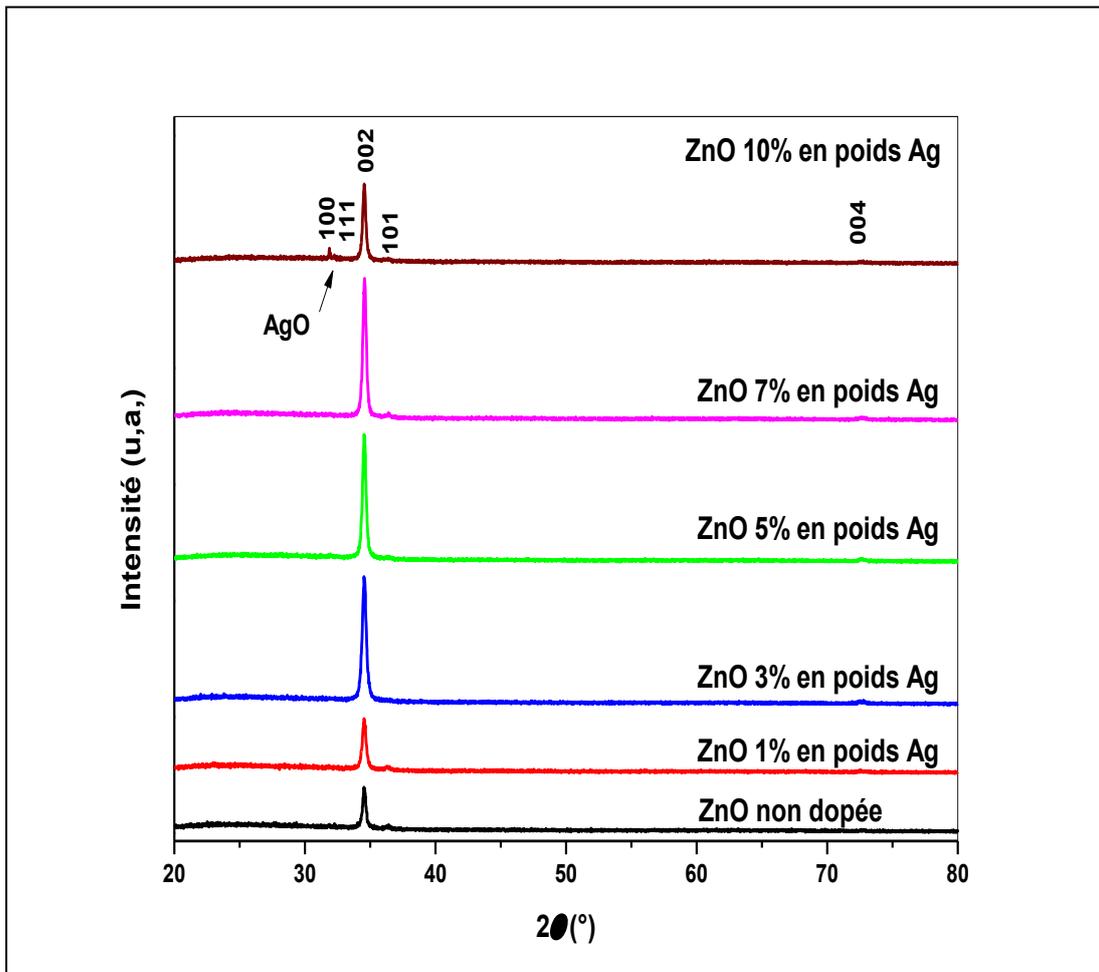


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X correspondent aux couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

D'autre part, l'intensité de ce pic intense (002) augmente avec l'augmentation de la concentration du dopage jusqu'à 7% en poids Ag puis elle décroît légèrement pour le cas de la couche de ZnO dopé 10% en poids Ag (voir la figure III. 2).

Les différents pics de diffraction obtenus ont été bien identifiés par le traitement des diffractogrammes de rayons X avec le logiciel HighScore Plus, la figure III.3 présente l'ajustement de ces diffractogrammes.

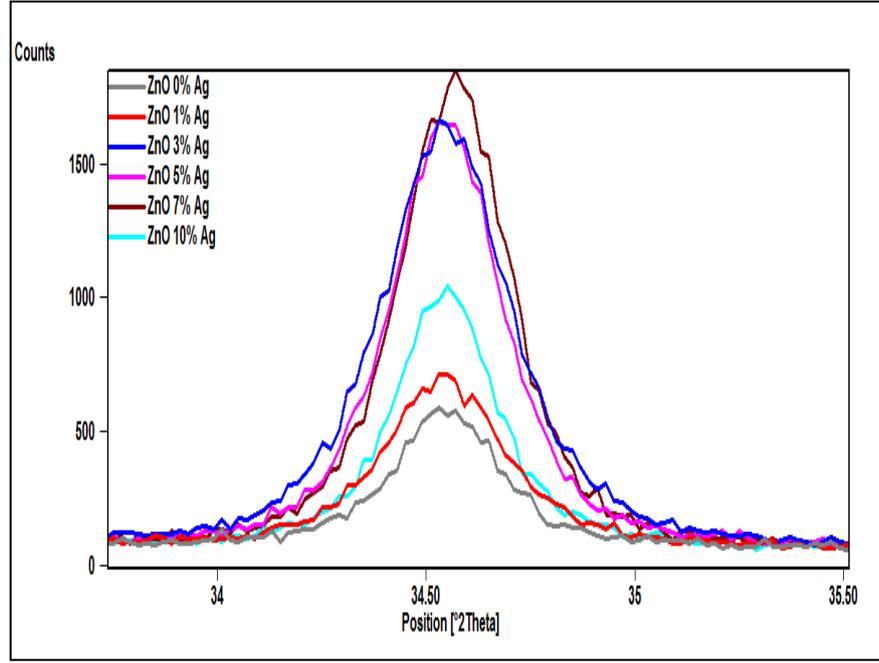


Figure III.2. Zoom du pic de diffraction le plus intense (002) dans des diffractogrammes superposés des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag: 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

Les tailles des cristallites formant nos couches (ZnO et AgO) ont été estimées par la formule de Scherrer-Wilson [3,4]:

$$D_{moy} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où : D est la taille des cristallites ($[D] = \text{nm}$), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, θ est l'angle de diffraction (angle de Bragg), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM)

Alors que pour les contraintes σ (GPa), ont été déterminées selon les relations suivantes (III.2, III.3 et III.4) et en utilisant les constantes élastiques C_{ij} de ZnO dont les valeurs sont $c_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $c_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $c_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, $c_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ et le paramètre de maille $c_0 = 5.20661 \text{ \AA}$ [4].

$$\sigma = \left[2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{\text{film}}}{c_{13}} \right] e_{zz} \quad (\text{III.2})$$

$$c_{33}^{\text{film}} = \frac{0.99 c_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (\text{III.3})$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{III.4})$$

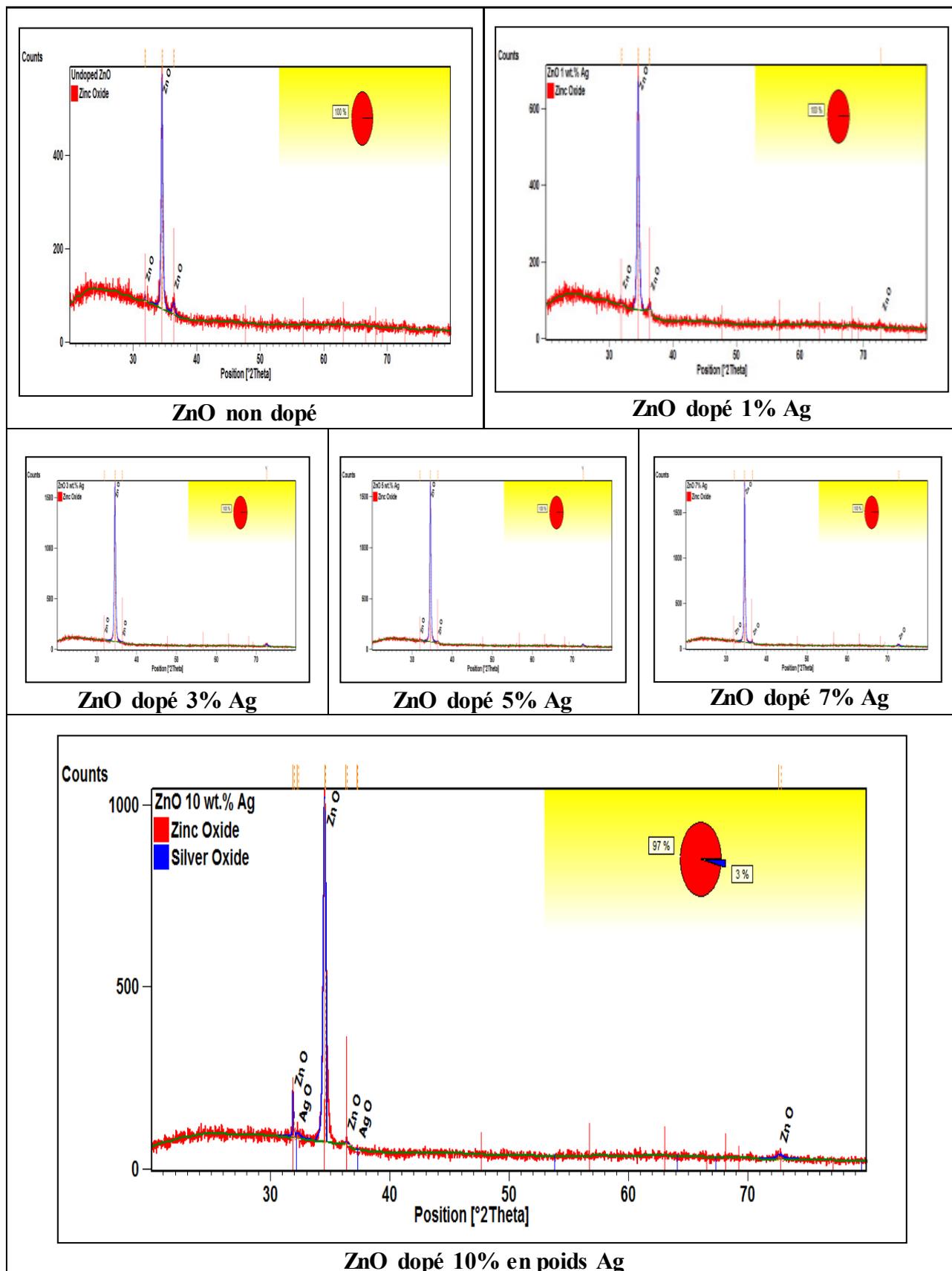


Figure III.3. Ajustement des diffractogrammes des rayons X correspondant aux couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10 % en poids) en utilisant le logiciel HighScore.

Le tableau III.1 regroupe les différents paramètres de structure obtenus (plan de diffraction, la taille des cristallites).

| Echantillons (% en poids) | Phase | (%) de Phase | FWHM(°) | $2\theta_{\text{Pic}(002)}$ (°) | hkl | d_{hkl} (Å) | D(Å) |
|------------------------------|-------|-----------------|---------|---------------------------------|-----|----------------------|------|
| ZnO 0 % Ag | ZnO | 100 | 0.276 | 34.520 | 002 | 2.596 | 336 |
| ZnO 1% Ag | ZnO | 100 | 0.315 | 34.513 | 002 | 2.597 | 289 |
| ZnO 3% Ag | ZnO | 100 | 0.335 | 34.518 | 002 | 2.596 | 268 |
| ZnO 5% Ag | ZnO | 100 | 0.286 | 34.519 | 002 | 2.596 | 321 |
| ZnO 7% Ag | ZnO | 100 | 0.280 | 34.539 | 002 | 2.595 | 329 |
| ZnO 10% Ag | ZnO | 97 | 0.256 | 34.517 | 002 | 2.596 | 363 |
| | AgO | 3 | 0.264 | 32.241 | 111 | 2.774 | 349 |

Tableau III.1. Valeurs des paramètres de structure des cristallites de ZnO non dopé et dopé Ag.

La figure III.4 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction du pourcentage en poids d'Ag. On remarque que les cristallites formant nos couches minces sont nanométriques et dont la taille varie entre environ 27 et 37 nm. Jusqu'à 3% en poids d'Ag, nous observons une décroissance de la taille des cristallites de ZnO au fur et à mesure que le dopage augmente, cette diminution est justifiée par l'augmentation du nombre de cristallites au sein de la couche. Puis après la taille augmentent avec l'augmentation du dopage indiquant la croissance de ces cristallites.

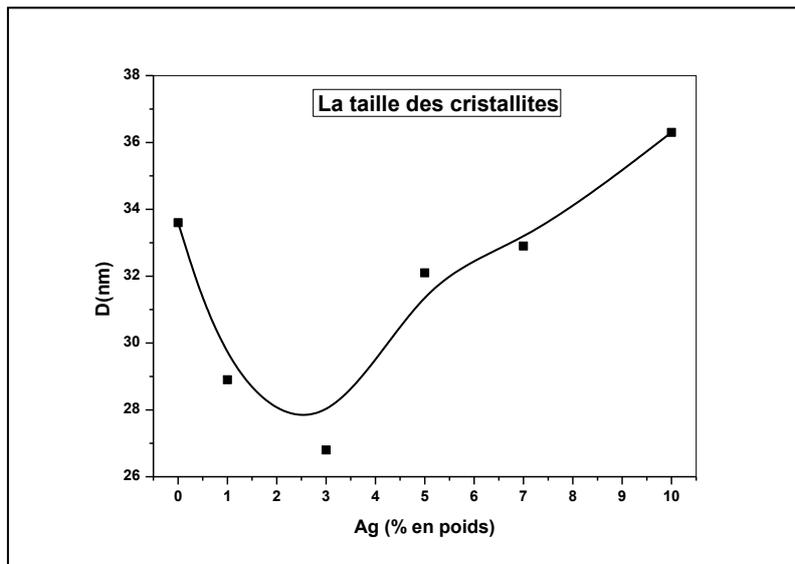


Figure III.4. Évolution de la taille des cristallites dans les couches minces semi-conductrices de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag: 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

Le tableau III.2 regroupe les différents paramètres de structure obtenus (paramètres de maille et les contraintes exercées).

| Echantillon (% en poids) | Phase | Structure | a (Å) | c (Å) | V(Å ³) | e _{zz} *10 ⁻⁴ | C ₃₃ ^{film} (GPa) | σ(GPa) |
|-----------------------------|-------|------------|-------------|-------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------|
| ZnO 0% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.241 | 5.192 | 54.537 | 28.0 | 211.146 | -1.272 |
| ZnO 1% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.246 | 5.196 | 54.748 | 20.4 | 210.503 | -0.923 |
| ZnO 3% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.241 | 5.206 | 54.684 | 1.2 | 208.992 | -0.054 |
| ZnO 5% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.234 | 5.204 | 54.427 | 5.0 | 209.209 | -0.224 |
| ZnO 7% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.237 | 5.201 | 54.497 | 11.0 | 209.712 | -0.495 |
| ZnO 10% Ag | ZnO | Hexagonale | 3.241 | 5.205 | 54.674 | 3.1 | 209.050 | -0.129 |
| | AgO | Cubique | a=b=c 4.809 | | 111.215 | | | |

Tableau III.2. Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.

La figure III.5 montre l'évolution du volume de la maille des cristallites de ZnO et leurs contraintes en fonction des pourcentages du dopage par l'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10 % en poids). Le signe des contraintes exercées sur les cristallites de ZnO non dopé et dopé Ag est négatif, ce qui signifie que les contraintes sont compressives. Les courbes qui expriment les variations du volume de la maille et des contraintes exercées sur le réseau cristallin suivent des trajectoires plus ou moins parallèles sous l'influence du changement de la concentration d'Ag. Grâce à cette compatibilité, nous prouvons la pleine responsabilité des atomes d'argent dans la création et le contrôle des contraintes appliquées au réseau.

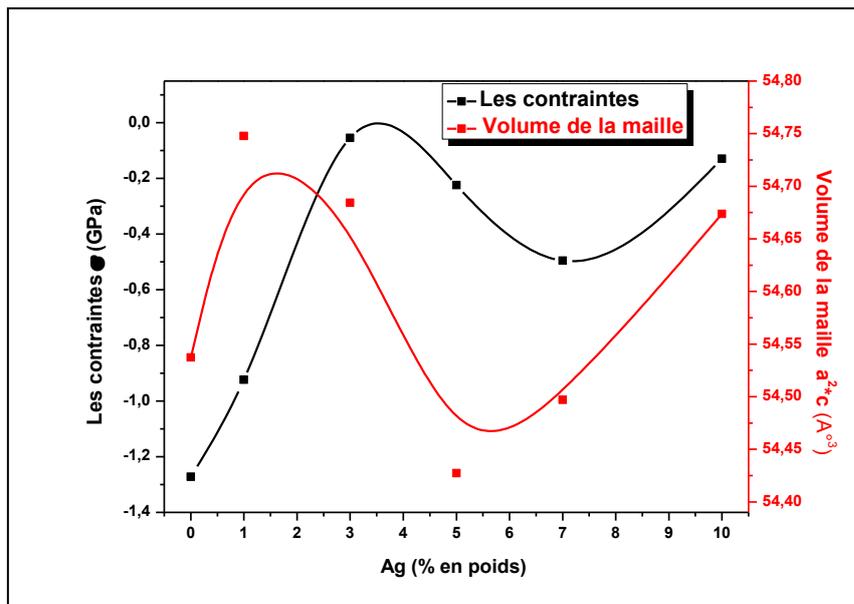


Figure III.5. Évolution du volume de la maille et des contraintes en fonction des pourcentages du dopage Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10 % en poids) des couches minces semi-conductrices de ZnO.

II.2. Spectroscopie Raman

La diffusion Raman sur nos échantillons de couches minces de ZnO non dopé et dopé par différents pourcentages en poids d'Argent (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10%) fournit des informations importantes et complémentaires à celles données par l'analyse des spectres de la diffraction des rayons X. La figure III.6 montre les différents spectres de diffusion Raman obtenus par ces couches nano-structurées de ZnO. Les spectres présentent une contrainte de compression due à la substitution des ions Zn^{2+} de rayon ($R(Zn^{2+}) : 0,74 \text{ \AA}$) par des ions Ag^+ de rayon ($R(Ag^+) : 0,89 \text{ \AA}$) dans la matrice de ZnO.

Le pic le plus intense situé à $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ est lié au mode de vibration E2 (haut) [5,6], de plus on remarque que cette intensité augmente avec l'augmentation du taux d'Ag et confirme l'effet du dopage sur l'amélioration de la formation des cristallites de ZnO et sur leur orientation préférentielle suivant l'axe c. Alors que la bande de fréquence située à environ 568 cm^{-1} représente le mode A1(LO) qui a été attribué à des défauts tels que des lacunes d'oxygène ou à des atomes de Zn en interstitiel dans le réseau de ZnO [7, 8] ou/et probablement aux fréquences de mode du substrat en verre [6]. Alors que les deux pics situés à 330 et 645 cm^{-1} sont issus de modes multi-phonons [9], le plus petit pic à 330 cm^{-1} est attribué à un $E_{2H}-E_{2L}$ (multi-phonon) [10] et le pic à 645 cm^{-1} peut être attribué aux agrégats de dopage par Ag et la formation de la deuxième phase AgO [11]. Par conséquent, on peut dire que ces deux pics confirment les résultats obtenus par la DRX. De plus, l'augmentation de la concentration de dopage par Ag jusqu'à 7% en poids conduit à améliorer la cristallisation de la phase ZnO. Ceci est clairement observé par l'augmentation de l'intensité et de la largeur du pic intense (002) dans nos diffractogrammes (Figure III.1 et III.2). Nous avons également observé un pic supplémentaire à environ 241 cm^{-1} dans les spectres Raman du ZnO dopé par 3 jusqu'à 10% en poids Ag. Mosquera et al. [12] ont attribué un pic similaire aux modes de vibration locaux (LVM). En effet, l'incorporation de Ag dans le réseau peut introduire des modes supplémentaires (LVM) dans les spectres Raman [5].

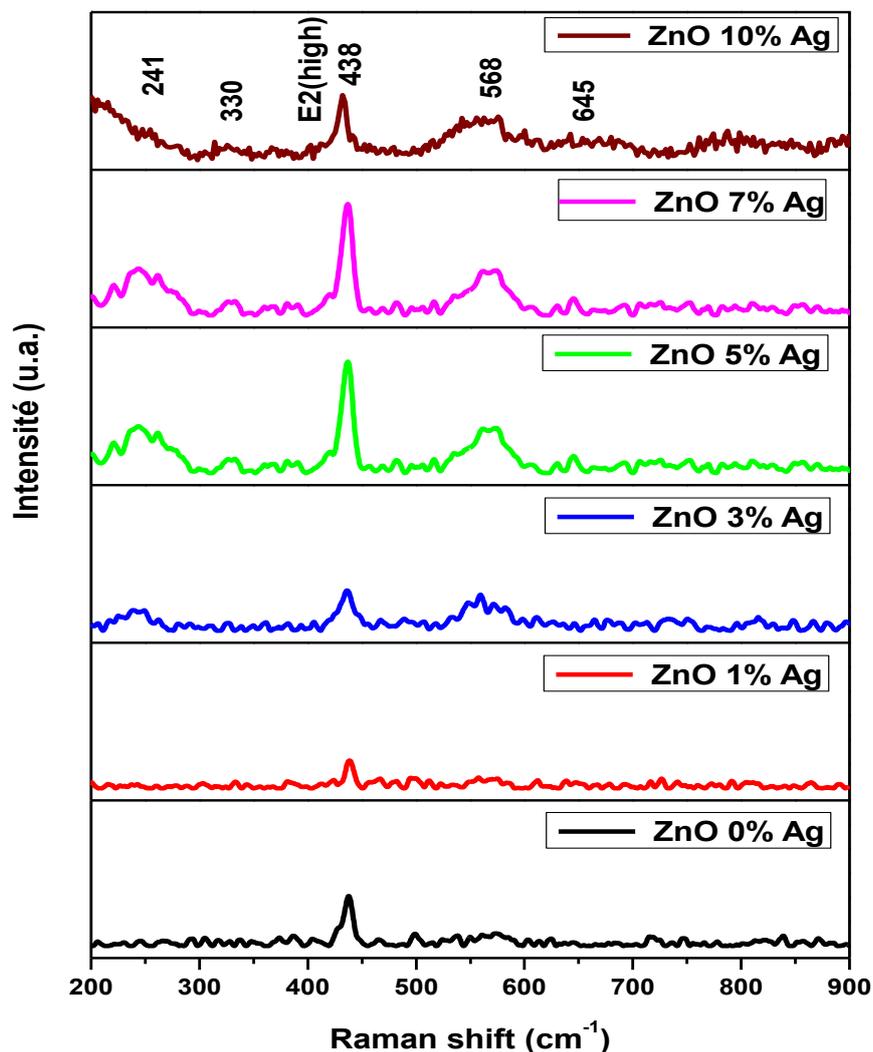
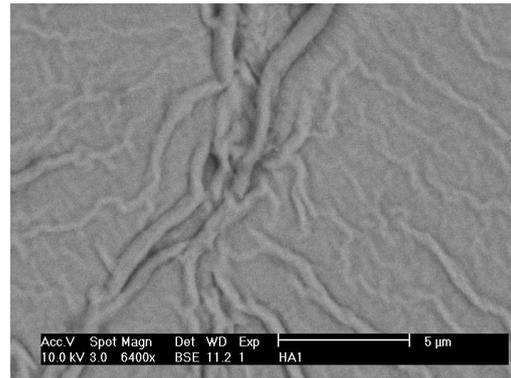
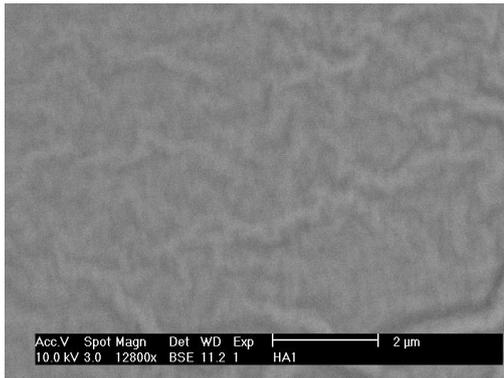


Figure III.6. Spectres de diffusion Raman des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

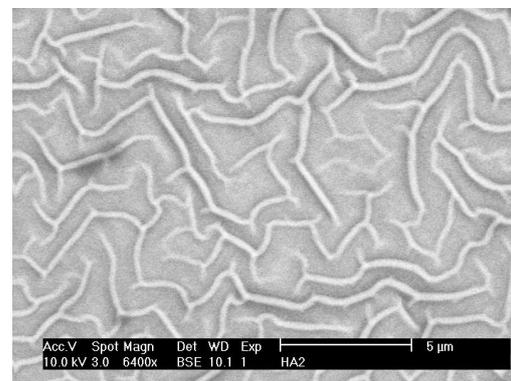
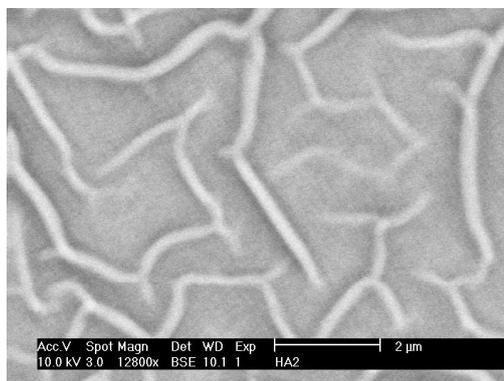
II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies du microscope électronique à balayage correspondant aux morphologies des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) et obtenues après recuit à température de 500°C, sont représentées sur la figure III.7.

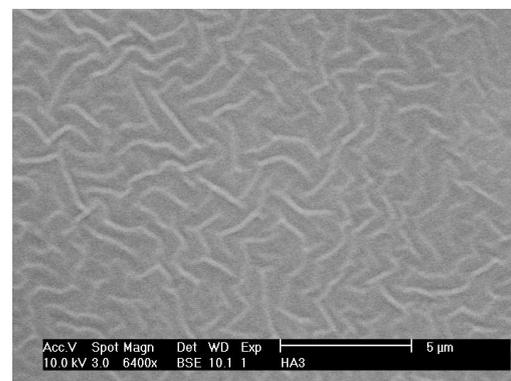
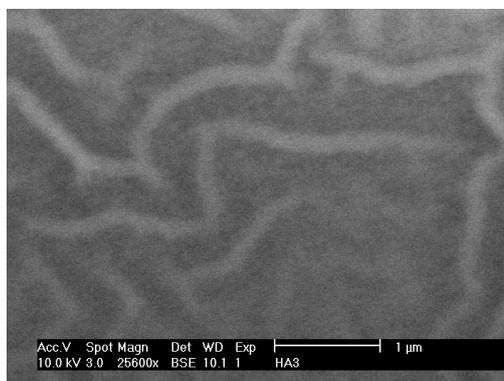
a- ZnO 0% Ag:



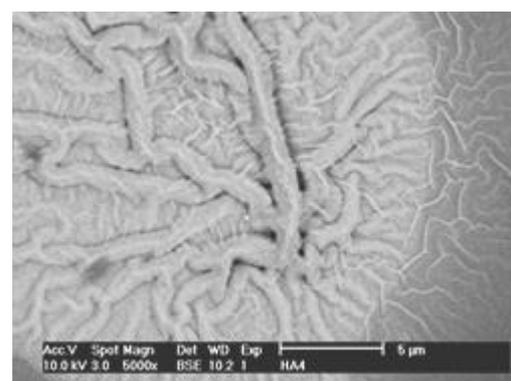
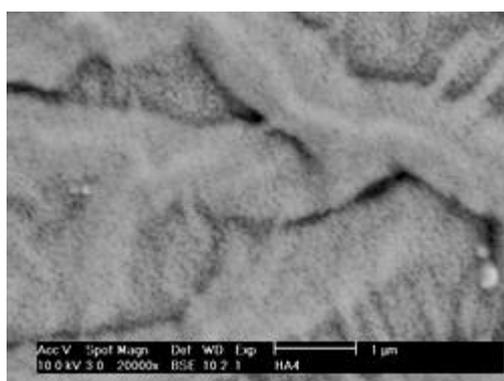
b- ZnO 1% Ag:



c- ZnO 3% Ag:



d- ZnO 5% Ag:



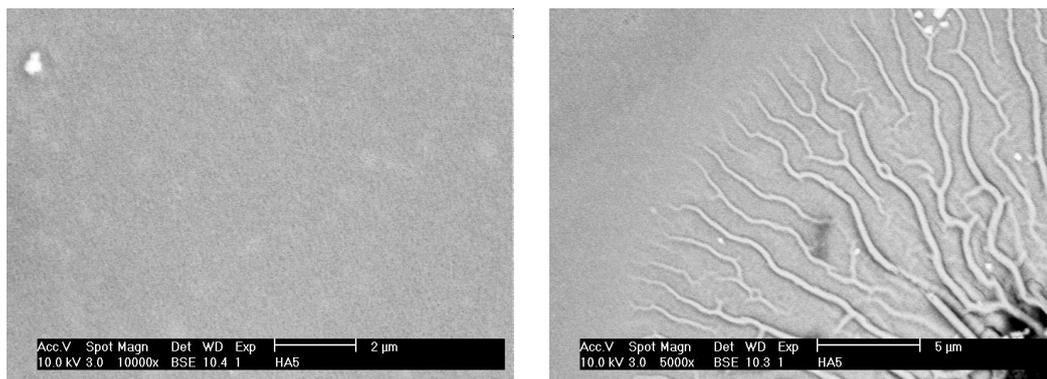
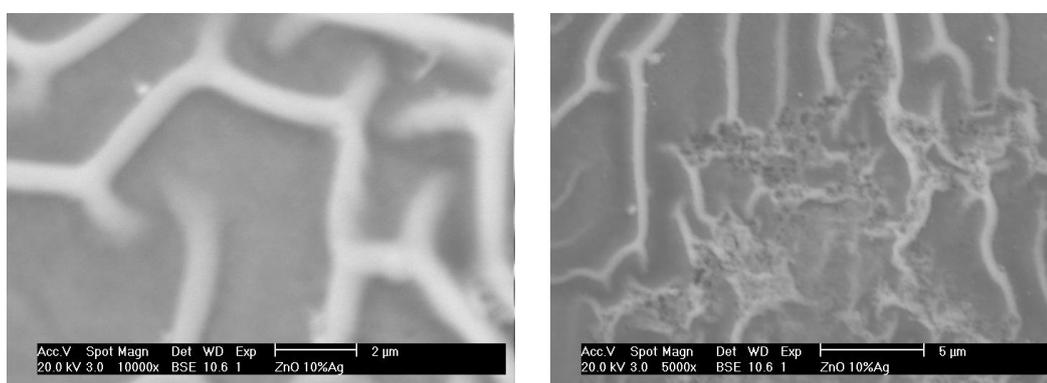
e- **ZnO 7% Ag:**f- **ZnO 10% Ag:**

Figure.III.7. La morphologie des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d' Ag (0, 1, 2, 5, 7 et 10 % en poids).

Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence de fibres à la surface des échantillons de ZnO non dopé et dopé Ag, ces dernières se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires. Les couches ZnO sont continues et recouvrent pratiquement toute la surface des substrats ceci qui montre une bonne homogénéité des nos couches, de plus l'image du ZnO dopé 10% en poids Ag montre bien la formation de la deuxième phase AgO [3, 4, 13].

II.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.8 représente les images de la microscopie à force atomique à 3D (effectuées pour des zones de balayage de $3.0\mu\text{m} \times 3.0\mu\text{m}$) des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids). Sur ces images 3D, nous retrouvons des grains nanométriques de mêmes structures que celles dévoilées par le MEB et par la diffraction des rayons X et nous observons aussi des amas de grains ou nanoparticules. On peut noter

également que l'accroissement du dopage par l'argent provoque la diminution de la taille des cristallites ou nanoparticules jusqu' au début de la formation de la deuxième phase secondaire AgO.

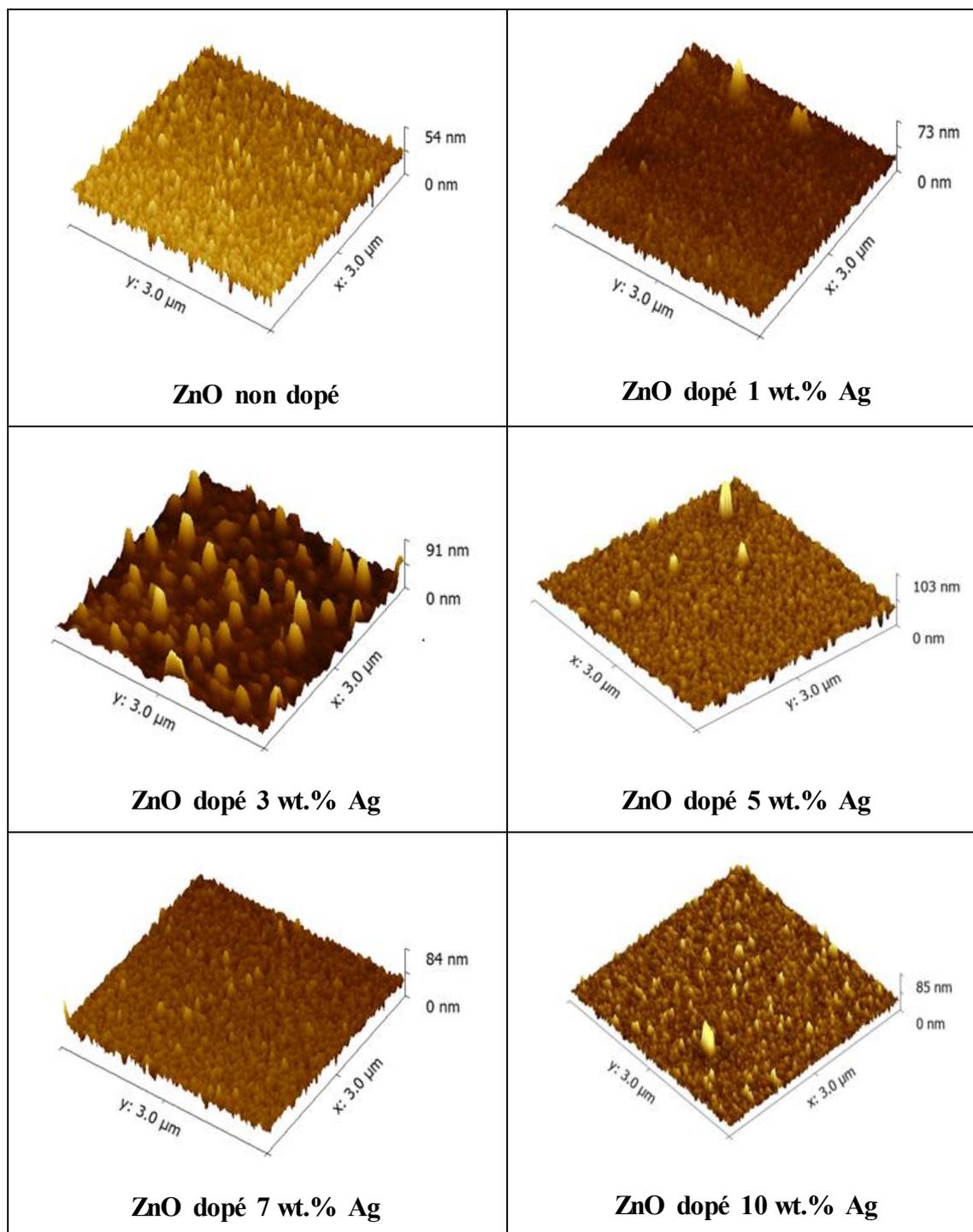


Figure III.8. La morphologie des couches minces en trois dimensions de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

Les deux valeurs de la rugosité Ra (Roughness average) et Rq (RMS) (Root mean square) de ces couches minces augmentent au fur et à mesure que le pourcentage d'argent augmente jusqu'à 3% en poids et après plus ou moins se stabilisent, elles passent de 0.24 et 0.30 nm pour ZnO non dopé à 0.34 et 0.50 nm pour ZnO dopé 10% en poids d'Ag respectivement. Donc, un minimum de rugosité est obtenu pour un faible pourcentage de dopage. La surface rugueuse d'une couche est d'un intérêt important pour certaines applications. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière pour avoir des cellules solaires plus performantes [14].

Les valeurs de la rugosité moyenne Ra et la rugosité minimale Rq (RMS) des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids) sont représentées dans le tableau III.3:

| Ag (% en poids) | Ra(nm) | R _{RMS} (nm) |
|-----------------|--------|-----------------------|
| 0 | 0.24 | 0.30 |
| 1 | 0.26 | 0.33 |
| 3 | 0.36 | 0.54 |
| 5 | 0.34 | 0.44 |
| 7 | 0.32 | 0.42 |
| 10 | 0.34 | 0.50 |

Tableau III.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

II.5. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de la caractérisation UV-Visible, des couches minces élaborées représentent la variation relative de la transmission (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine UV-visible. L'exploitation de ces courbes caractéristiques nous permet de déterminer plusieurs paramètres optiques propres aux couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag.

La figure III.9. montre les spectres de transmission des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) enregistrés dans le domaine 300 à 800 nm. Ces couches sont transparentes avec une transmission optique moyenne variant entre 70 et 86 % dans le visible mais ont une forte absorption dans le domaine spectral UV pour des longueurs d'onde inférieures à 365 nm. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique de ces couches minces. L'absence des franges d'interférence dans les spectres de

transmission est liée aux mécanismes de diffusion. Ceci est en accord avec la faible taille des particules (observation par DRX, MEB et AFM).

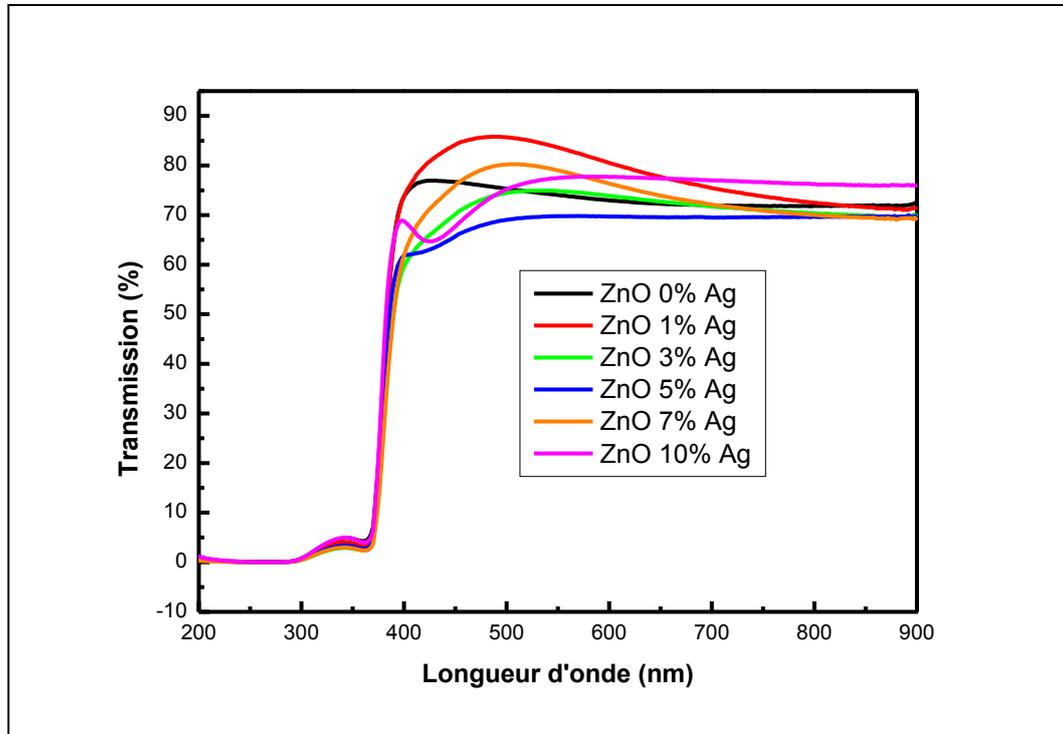


Figure III.9. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique d'un matériau semi-conducteur sous forme d'une couche mince est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [15].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Où : 'A' est une constante, 'E_g' est l'énergie de gap optique et 'α' le coefficient d'absorption

$$\alpha = \ln(1/T) / d \quad (\text{III.6})$$

Où : 'd' est l'épaisseur de la couche mince et 'T' la transmission.

La figure III.10 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un rayonnement $E=h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = $12400/\lambda(\text{\AA})$) pour les différents échantillons élaborés. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe de l'énergie donne les valeurs de l'énergie de gap pour les couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations de Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

Les énergies de la bande interdite ainsi déterminées sont estimées à 3.30 eV pour ZnO non dopé, 3.280, 3.270, 3.265, 3.260, et 3.251 eV pour les couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) respectivement.

La figure III.11 montre la variation du gap optique des couches minces nanostructures de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids). A partir de cette courbe, nous pouvons constater une diminution du gap optique de 3.30 à jusqu'à 3.251 eV quand la concentration d'Argent augmente de 0 à 10 % en poids. La diminution du gap optique avec l'augmentation du pourcentage du dopant est due à l'effet de l'incorporation de Ag dans la matrice de ZnO. Cette diminution peut être expliquée par la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite [17,18]. Ces résultats sont très importants car notre but est de préparer des couches minces semi-conductrices de ZnO dopé par l'argent et ayant de bonnes performances photocatalytiques.

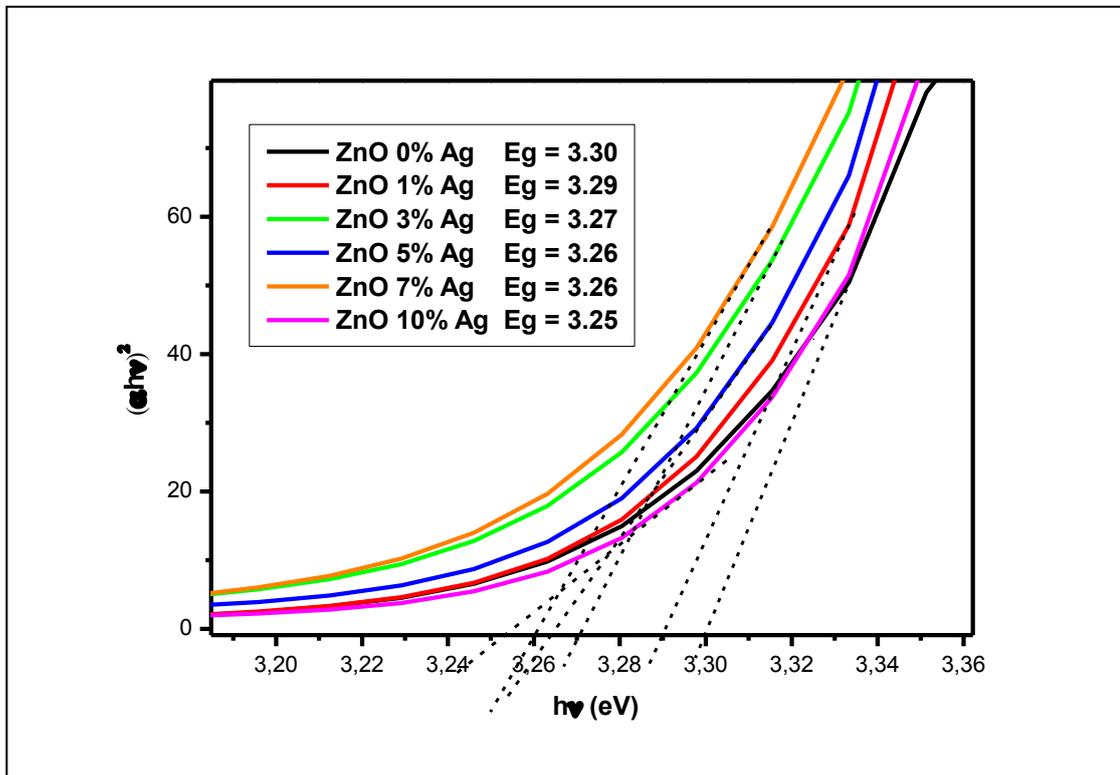


Figure III.10. Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

La diminution du gap optique quand la concentration augmente peut être expliquée par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergie du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons [19]. Les électrons

transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction [20].

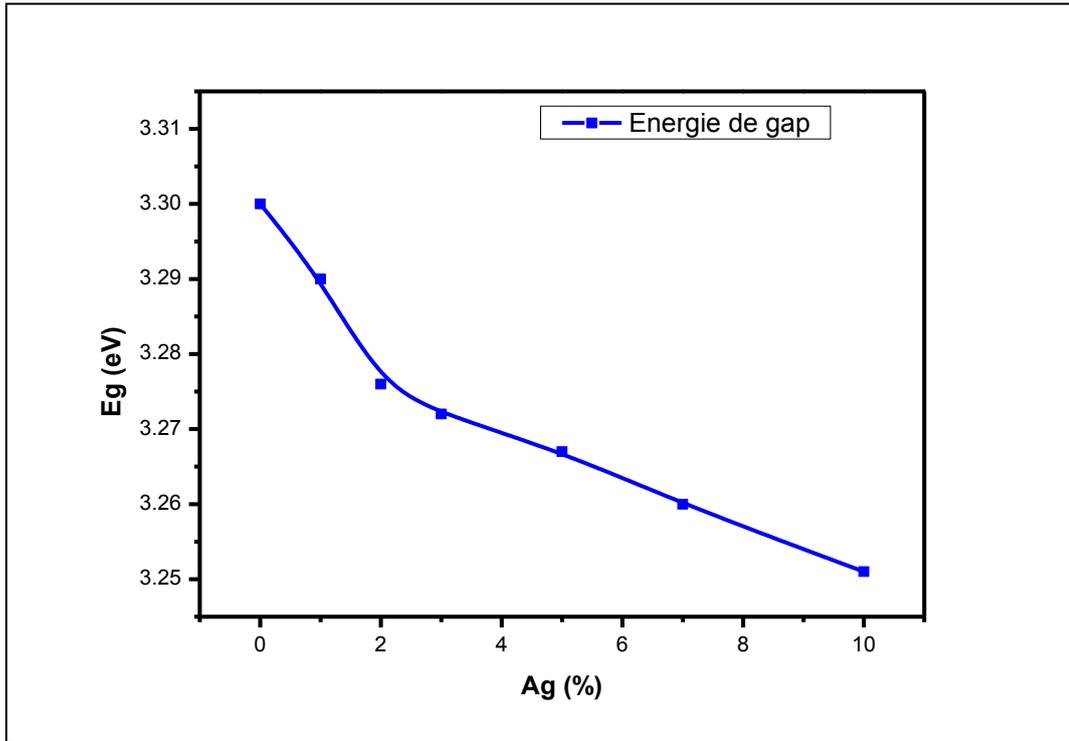


Figure III.11. Variation du gap optique en fonction du pourcentage d'argent pour les couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé Ag.

II.6. Photoluminescence (PL)

Les spectres de luminescence à température ambiante de nos couches minces ont été enregistrés dans l'intervalle de 350 à 700 nm sous une excitation par une lampe à Xénon ($\lambda_{exc} = 325$ nm). La figure III.12 montre les spectres de photoluminescence de la série des échantillons des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag.

Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons diminue au fur et à mesure que le dopage par l'Ag augmente, à l'exception du dopage par 3% où la photoluminescence présente une forte intensité.

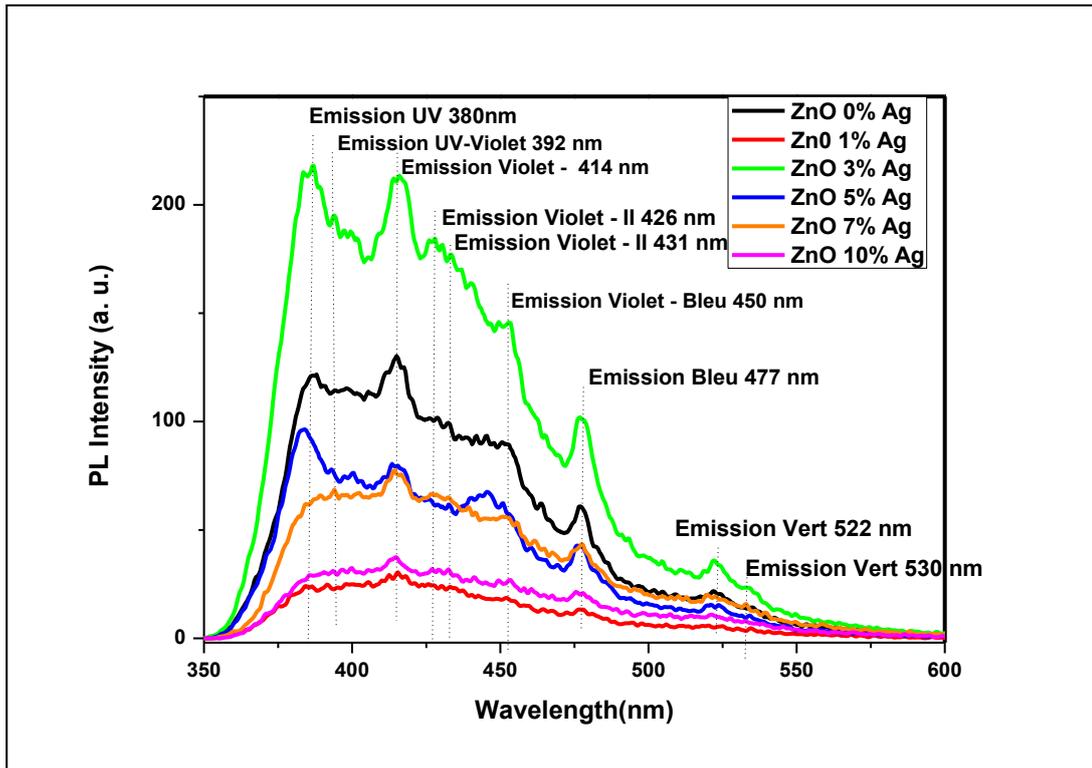


Figure.III.12. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

L'intensité de pic d'émission UV diminue lorsque la concentration de dopage par Ag augmente, ce qui peut être attribué à des processus de recombinaisons non radiatives. Des résultats similaires ont été observés dans certains travaux antérieurs [21-27].

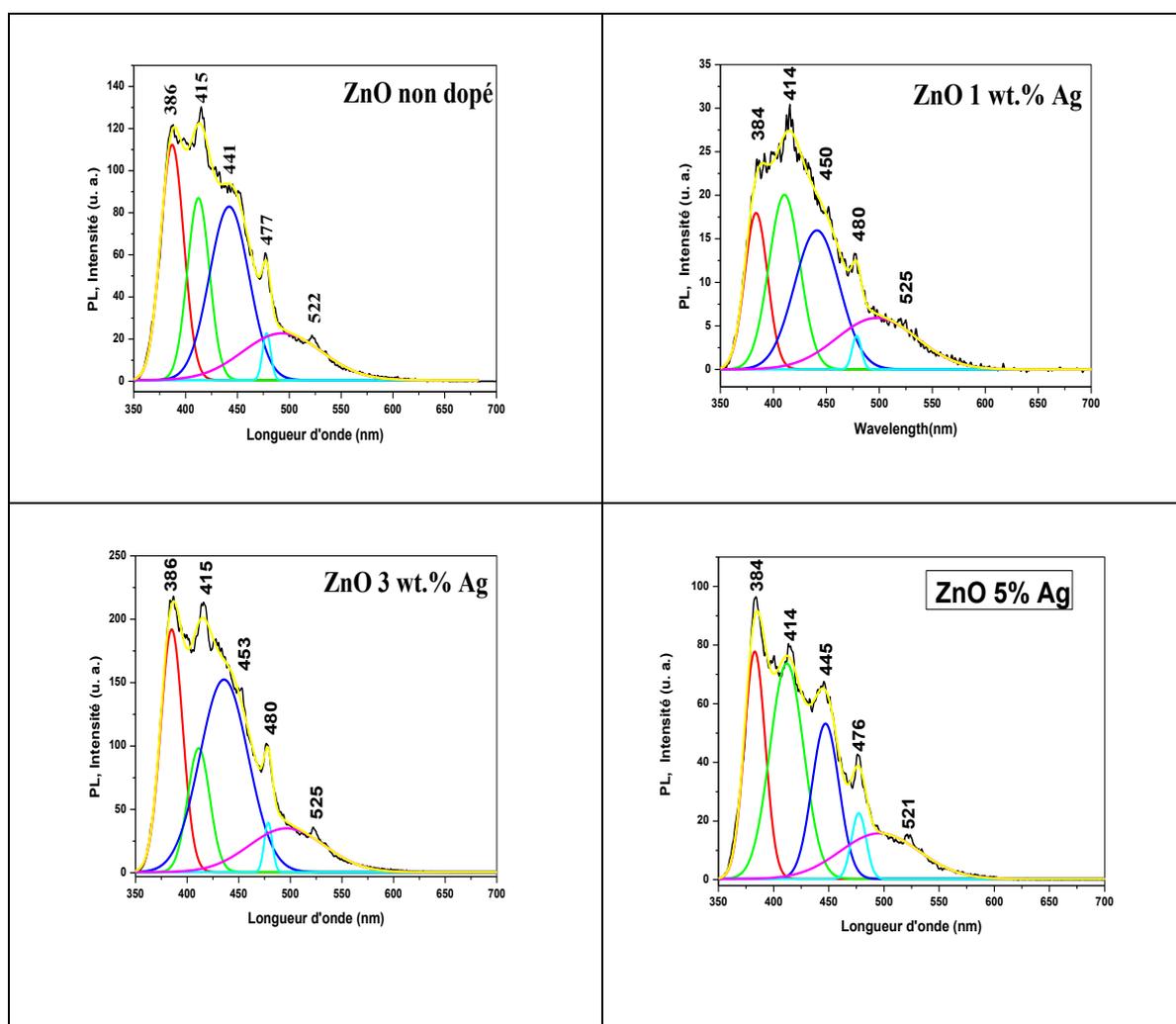
Dans le cas général, la photoluminescence de ZnO présente, un pic d'émission dans l'UV en raison d'une recombinaison des excitons libres et un ou plusieurs pics d'émission dans le violet, bleu et vert (la gamme spectrale visible).

Tous nos échantillons présentent une émission dans l'UV à ~ 380 nm (3,26 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche des bords de bandes de ZnO (NBE) [28, 29]. Il est convenu principalement que la luminescence visible provient des défauts tels que le zinc en sites interstitiels et les lacunes d'oxygène [30-32]. Plusieurs pics d'émission dans le visible sont observés dans le cas de nos couches minces à ~ 392 nm (3.163 eV), à ~ 414 nm (2.995 eV), à ~ 426 nm (2.911 eV), à ~ 450 nm (2.755 eV), à ~ 476 nm (2.605 eV), à ~ 522 nm (2.375 eV), et à ~ 530 nm (2.339 eV) qui correspondent aux émissions dans le violet, le bleu et le vert.

Le pic d'émission violet observé à ~ 414 nm peut être attribuée à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction vers les niveaux des lacunes de Zinc V_{Zn} [33,34].

Le pic d'émission bleu observé à ~ 450 nm, peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau Zinc en interstitiels (Zn_i) à la bande de valence, et l'autre émission bleu qui est à ~ 473 nm, peut résulter de la transition des électrons du niveau des lacunes d'oxygène ionisées à la bande de valence [35, 36]. R. Elilarassi et al. [37] ont rapporté que l'émission à ~ 448 nm peut résulter de la transition d'électrons des niveaux de Zn en interstitiels (Zn_i) vers les niveaux des lacunes de Zinc (V_{Zn}). Mahamuni et al. [38] ont rapporté que l'origine de l'émission bleu-vert peut être attribuée à la transition entre les niveaux des lacunes d'oxygène et les niveaux d'oxygène en interstitiel.

La déconvolution des spectres de luminescence pour mieux voir les pics d'émission des couches de ZnO non dopé et dopé par différents pourcentage d'argent (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10% en poids) à température ambiante est montrée sur la figure III.13.



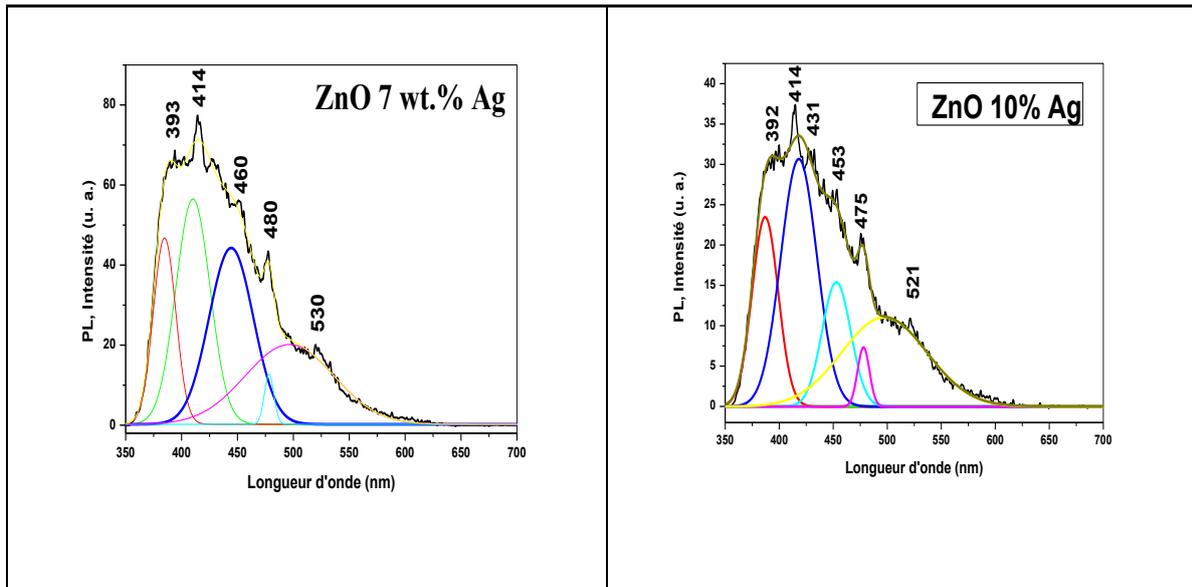


Figure.III.13. Déconvolution des spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopé par différentes concentrations d'Ag (0, 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

II.7. Conductivité Electrique

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

Nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopé avec différentes concentrations d'Argent dans la gamme des concentrations allant de 0 % à 10% Ag. La figure III.14 montre l'évolution de la conductivité électrique des couches minces de l'oxyde de Zinc en fonction du taux de dopage d'Argent. On observe que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement du pourcentage de dopage et atteint sa valeur maximale de $100 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$ pour un dopage de 7% Ag, ensuite elle diminue jusqu'à $15.15 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Ag^+ incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} comme pour le cas des ions Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} [39, 2].

Comme on le constate sur cette même figure, le taux de 7% en Ag s'avère un taux optimal pour le dopage du ZnO par l'argent à partir du précurseur AgNO_3 .

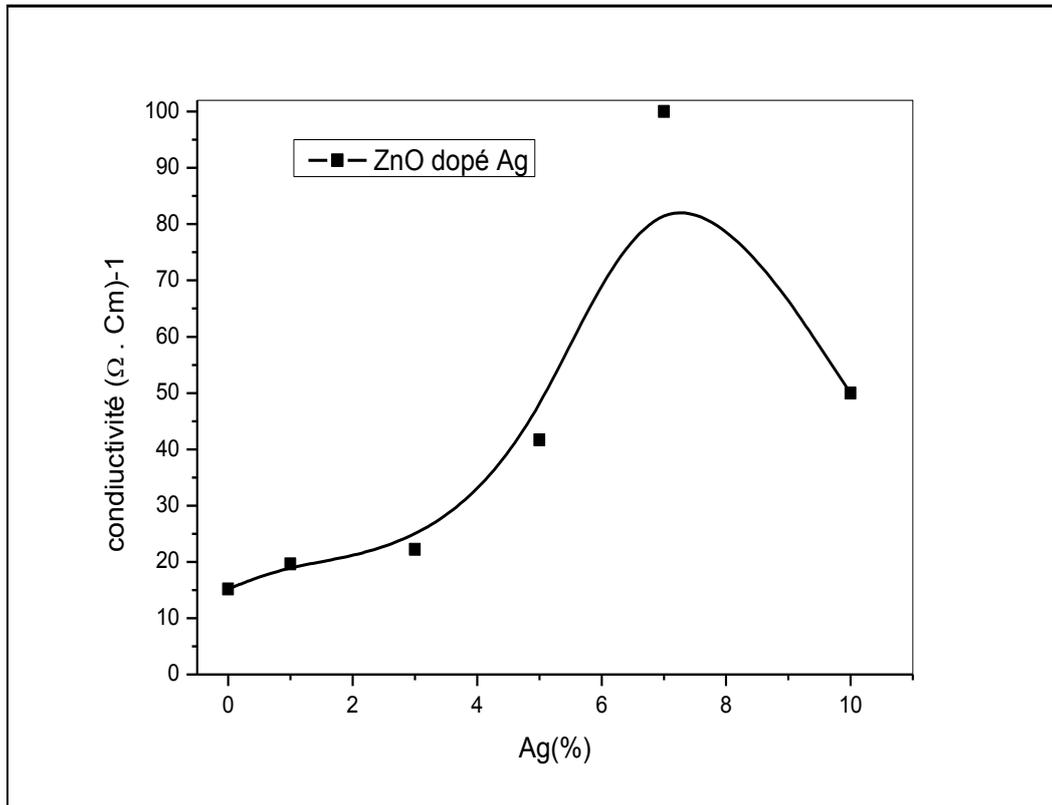


Figure III.14. Variation de la conductivité électrique en fonction du pourcentage d'argent des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé Ag (Ag : 1, 3, 5, 7 et 10% en poids).

III. Conclusion

Les films minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'Ag (1, 3, 5, 7 et 10% en poids) ont été élaborées par voie sol-gel et déposées sur des substrats en verre par la technique Dip-coating. Leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques ont été étudiées. La diffraction des rayons-X a montré la formation de la phase du ZnO de structure hexagonale avec une orientation préférentielle (002). Les cristallites formant toutes nos couches ont des tailles nanométriques. Ce résultat a été confirmé par les spectres Raman, le MEB et l'AFM.

La transmission optique de nos couche a indiqué que le gap optique diminue quand le dopage augmente et passe de 3.30 à ~ 3.25 eV. La photoluminescence des couches a montré des émissions dans les domaines de l'ultraviolet (UV) et du visible.

Les mesures électriques ont montré que la conductivité atteint sa valeur maximale pour un dopage optimale de 7% d'Ag.

Références-Chapitre 3

- [1] JCPDS, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Power Diffraction File for Inorganic Materials, 79 (1979) 2205.
- [2] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, M. Rajasekaran, Journal of analytical and applied pyrolysis, 123 (2017) 107-117.
- [3] B. Rahal, B. Boudine, Y. Larbah, L. Guerbous, M. Sebais, O. Halimi, M. Siad, Journal of Optik, vol. 169 (2018) 303-313.
- [4] B. Rahal, B. Boudine, A.R. Khantoul, M. Sebais, O. Halimi, Journal of Optik- International Journal for Light and Electron Optics 127 (2016) 6943–6951.
- [5] A.H. Shah, E. Manikandan, M.B. Ahmed, V. Ganesan, J.Nanomed. Nanotechol. 4 (2013) 168-173.
- [6] A. Khan, J. Pak. Mater. Soc. 4 (2010) 5-9.
- [7] L.N. Wang, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, Y. Qiu, Y. Lang, G.Q. Liu, J.Y. Ji, J.X. Ma, Z.W. Zhao, Mater. Sci. Semicond. Process, 14 (2011) 274.
- [8] W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qin, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang, Solid State Commun, 152 (2012) 147.
- [9] B. Hadžic, N. Romcevic, D. Sibera, U. Narkiewicz, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, M. Romcevic, J. Phys. Chem. Solids, 91 (2016) 80.
- [10] X.H. Xu, X.F. Qin, F.X. Jiang, X.L. Li, Ya Chen, G.A. Gehring, Applied Surface Science, 254 (2008) 4956.
- [11] Q.T.H. Ta, S. Park, J.S. Noh, J. Coll. Interface Sci. 505 (2017) 437.
- [12] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, R.A. Zárate, Appl. Surf. Sci. 347 (2015) 561.
- [13] C. Zegadi, K. Abdelkebir, D. Chaumont, M. Adnane, S. Hamzaoui, Advances in Materials Physics and Chemistry 4 (2014) 93-104.
- [14] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102 (1983) 1.
- [15] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chandhuri, A.K. Pal, Thin Solid Films 204 (1991) 255-264.
- [16] D.M. carballeda-Galicia, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Tores-Dalgado, C.L. Zuniga-Romero, Thin Solid Films 371(2000) 105-108.
- [17] S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 245403.
- [18] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, F. Ahmed, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, J. Sol-Gel Sci. Technol. 41 (2007) 87.
- [19] D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma, et al. Applied Surface Science 158 (2000) 43–48.

- [20] S. BENRAMACHE, Thèse Doctorat Université de Biskra (2012).
- [21] R. Bhargava, P.K. Sharma, R.K. Dutta, S. Kumar, Mater. Chem. Phys, 120 (2010) 393.
- [22] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, Thin Solid Films, 518 (2010) 5257.
- [23] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, X.G. Kong, J. Cryst. Growth, 254 (2003) 80.
- [24] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, Superlattices Microstruct, 52 (2012) 824.
- [25] L.R. Reddy, P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, K.T.R. Reddy, J. Yi, Solid State Sci, 9 (2007) 718.
- [26] G. Srinivasan, J. Kumar, J. Cryst. Growth, 310 (2008) 1841.
- [27] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, Phys, 387 (2007) 103.
- [28] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, Superlattices Microstruct. 52 (2012) 824.
- [29] P. Li, S. Wang, J. Li, Y. Wei, J. Lumin. 132 (2012) 220-225.
- [30] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Applied Physics Letters 68 (1996) 403.
- [31] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2287.
- [32] Firoz Khan, Seong-Ho Baek, Jae Hyun Kim, Journal of Alloys and Compounds 584 (2014) 190–194.
- [33] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Appl. Surf. Sci, 254 (2008) 2743.
- [34] A.V. Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink and J. Lumin, 454 (2000) 87.
- [35] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Mater. Sci. Semicond. Process, 14 (2011) 179.
- [36] N.S. Sabri, A.K. Yahya, M.K. Talari, J. Lumin, 132 (2012) 1735.
- [37] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Mater. Sci Mater Electron, 24 (2013) 96.
- [38] S. Mahamuni, K. Bendre, J. Appl. Phys, 85 (1999) 2861.
- [39] Li, X.Y., Li, H.J., Wang, Z.J., Xia, H., Xiong, Z.Y., Wang, J.X., Yang, B.C, Opt. Commun. 282 (2009) 247–252.

***Chapitre 4 : Propriétés
photocatalytiques des couches minces
de ZnO non dopé et dopé par l'Argent***

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photo-dégradation sous irradiation UV d'un polluant organique (le bleu de méthylène (BM)) par des couches minces de l'oxyde de zinc ZnO non dopé et dopé par l'argent.

Les semi-conducteurs à forte capacité d'absorption de la lumière sont très sollicités pour des applications photocatalytiques en raison de leur potentiel pour la dégradation des polluants environnementaux. Des catalyseurs tels que TiO₂ [1], ZnO [2,3], ZnS [4] et SnO₂ [5] ont été énormément étudiés au cours des dernières années en raison de leur forte activité dans la photo-dégradation de colorants organiques sous irradiation UV ou visible. Parmi ces matériaux, ZnO est l'un des plus populaires en raison de son activité photocatalytique élevée, de sa bonne stabilité, de sa très faible toxicité et de son très faible coût. ZnO, comme la plupart des oxydes semi-conducteurs, a cependant un inconvénient majeur : son activité est limitée par sa très faible sensibilité à une irradiation dans le visible.

Le but de ces tests est la détermination du taux de dopage le plus optimal pour obtenir la meilleure performance photocatalytique. Nous avons commencé par tester la photolyse directe du BM sous irradiation UV, puis nous avons testé la dégradation du même polluant en présence des couches minces du ZnO non dopé et dopé avec différentes concentrations de Ag.

II. Protocol du test photocatalytique

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$) (dans notre cas une lampe UV de longueur d'onde égale à 365nm). Cette excitation photonique donne lieu à une transition électronique de la bande de valence (qui est remplie), vers la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électrons/trous (e^-/h^+). La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur (**A**) adéquat via un transfert interfacial, ainsi que le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (**D**) adsorbé (figure IV.1).

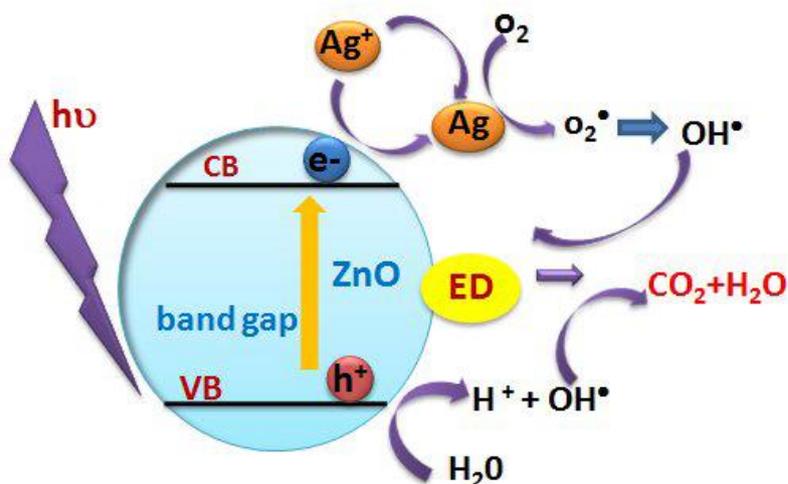


Figure IV.1 : Dégradation du BM sous irradiation UV en utilisant les couches minces de ZnO non dopé et dopé Ag [6].

Critère de choix du bleu de méthylène

Notre choix s'est porté sur le polluant bleu de méthylène pour les raisons suivantes :

- Il est soluble dans l'eau**
- Il ne se dégrade pas par photolyse.**
- Il ne s'adsorbe pas à pH naturel.**

II.1. Évolution du spectre UV-Visible du Bleu de Méthylène soumis à l'irradiation UV

La Figure IV.2 montre l'évolution du spectre d'absorbance UV-Visible du BM (5 ppm) en fonction du temps et en présence d'un film ZnO non dopé ou dopé Ag soumis à un éclairage UV de longueur d'onde de 365nm. Les courbes des échantillons du BM irradié en présence du photocatalyseur non dopé et dopé au bout de 4 h montrent clairement la décoloration progressive du polluant par rapport à l'échantillon initial non-irradié.

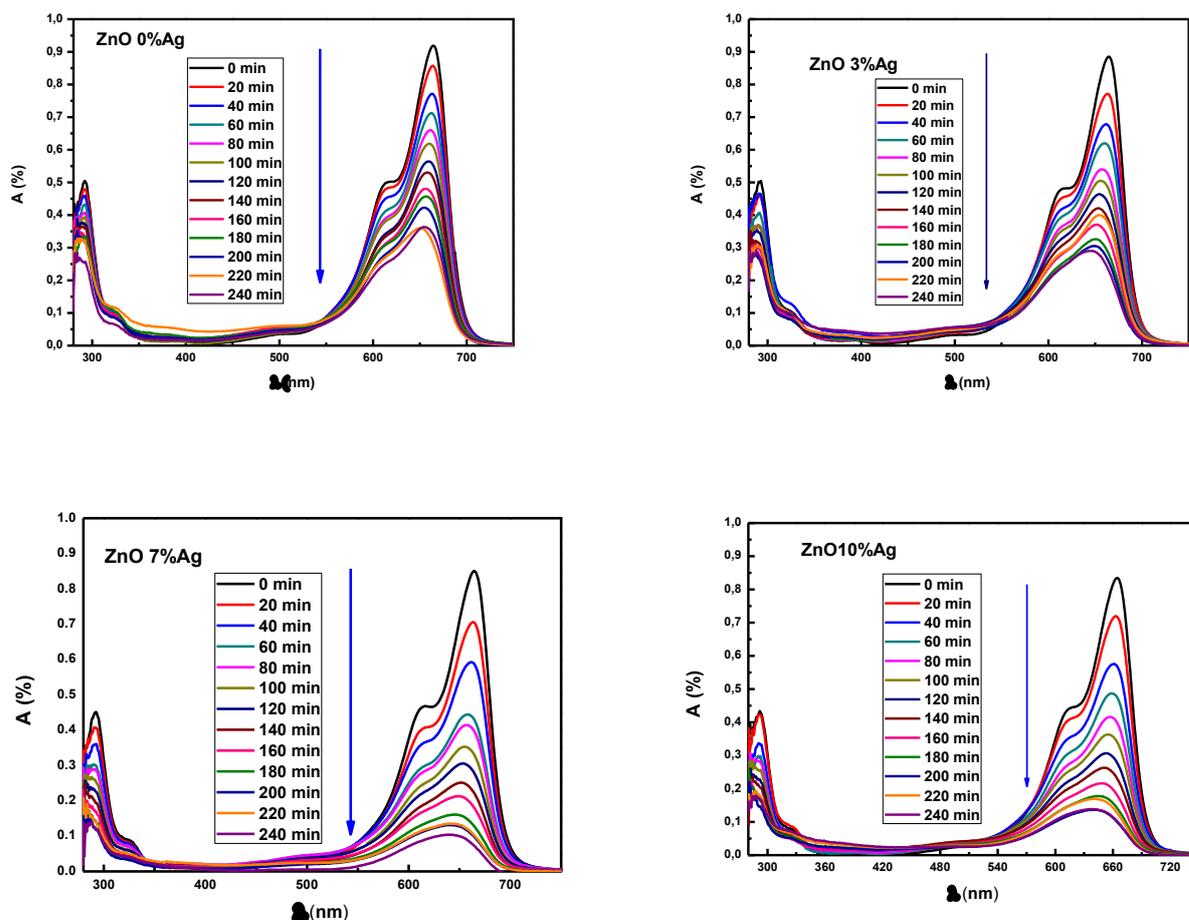


Figure IV.2 : Évolution du spectre d'absorption de BM (5ppm) sous irradiation UV en présence de ZnO non dopé et dopé 3, 7 et 10% Ag.

Afin de mieux élucider les résultats obtenus, nous avons calculé le pourcentage de la photodégradation du BM par l'ensemble des échantillons. Ce pourcentage représente le rapport ($\tau\%$) entre la quantité de réactif transformée et la quantité initiale, en utilisant L'équation suivante (IV.1) [7].

$$\tau\% = \left[\frac{C_t - C_0}{C_0} \right] \times 100\% \quad (IV.1)$$

C_0 : la concentration initiale du colorant

C_t : la concentration du colorant en solution à l'instant t

La Figure IV.3 montre l'évolution de la concentration d'une solution aqueuse de BM (5ppm) à pH initial soumise à une irradiation UV de longueur d'onde 365nm en l'absence et en présence du photocatalyseur. On peut facilement déduire de la figure IV.3 que le ZnO dopé par l'Ag dégrade le MB de manière efficace par rapport au ZnO non dopé. Le taux de décoloration a été mesuré par rapport au changement d'intensité des pics d'absorption à 654 nm pour le MB. Nous avons remarqué qu'une dégradation de moins de 4% au bout de 4h d'irradiation pour la photolyse directe du BM ; pour cette raison nous avons négligé la dégradation de BM par la photolyse.

En présence des couches minces de ZnO non dopé, On observe une dégradation du BM d'environ 58 % après 4 heures d'irradiation. Il s'avère donc que le ZnO non dopé présente une activité photocatalytique modérée. Cette activité est moins forte que celle des couches minces de ZnO dopé (7%) Ag, qui présente un taux de dégradation d'environ 90 % du BM, et 87 % , 86 % , 68% respectivement pour de ZnO 10%, ZnO 5% et ZnO 3% Ag pour le même temps d'irradiation (4 h).

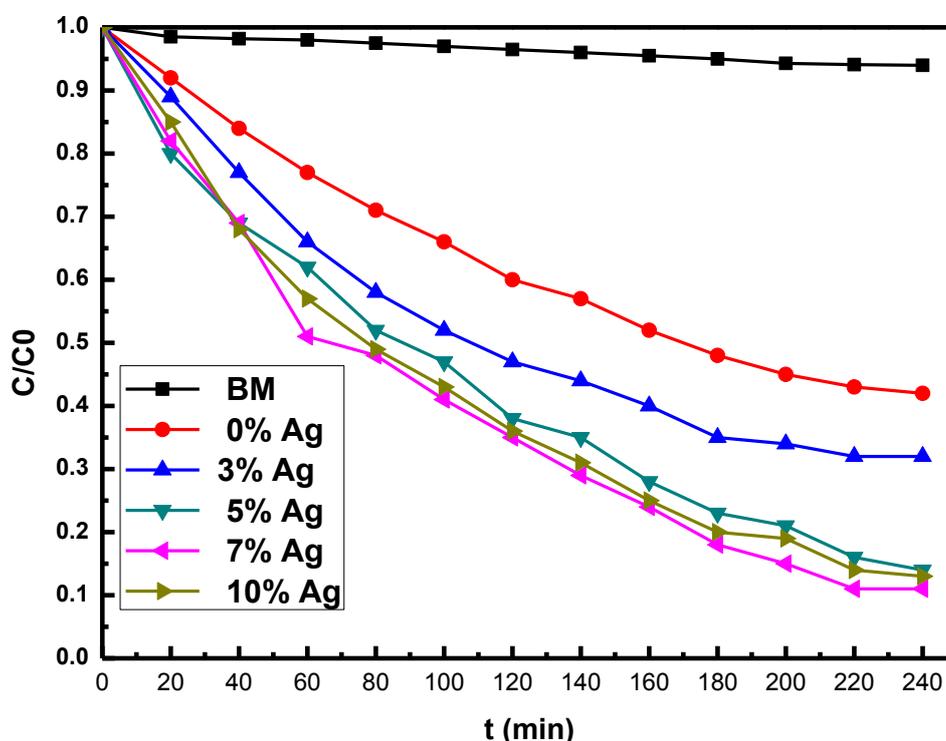
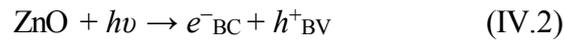


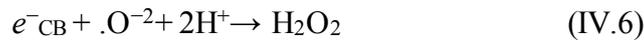
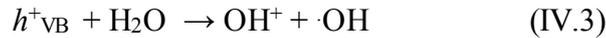
Figure IV.3 : Représentation graphique du pourcentage de dégradation du BM (5 ppm) obtenu après 240 min d'irradiation UV.

Les résultats expérimentaux ont montré que le dopage à partir de 5% Ag permet d'avoir des couches minces de ZnO dopé avec une activité photocatalytique très importante (d'environ 90%). Donc le dopage a permis d'augmenter l'activité photocatalytique de ZnO par rapport à l'échantillon non dopé. L'addition de l'argent aux couches ZnO diminue la recombinaison des électrons et des trous et améliore ainsi la photodégradation du colorant organique MB [8].

Le chemin réactionnel de la dégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant le semi-conducteur ZnO sous irradiation UV est le suivant :



La plupart des électrons et des trous photogénérés peuvent être transférés à la surface du cristal si la taille des particules est assez petite, pour réagir avec les molécules H₂O et O₂ de la solution selon les équations suivantes :



De cette façon, l'addition de l'Argent dans le ZnO favorise le transfert d'électrons de CB à une molécule d'oxygène évitant ainsi la recombinaison avec des trous et améliore donc l'activité photo-catalytique [9]. Par conséquent, la présence d'un grand nombre d'électrons (e⁻) et de trous (h⁺) induit des réactions de red-ox qui génèrent plus de radicaux d'oxygène réactifs pour la dégradation photo-catalytique du colorant MB en solution aqueuse [10].

Influence de la microstructure sur l'activité photocatalytique

Plusieurs facteurs influent sur l'activité photocatalytique des couches minces de ZnO non dopé et dopé, à savoir, la morphologie de la couche déposée sur les substrats de verre, l'épaisseur ainsi que la porosité de la couche. Par ailleurs, Il a été rapporté que l'augmentation de la surface spécifique par la réduction de la taille des cristallites de ZnO permet également d'accroître l'efficacité de la photocatalyse [11]. Car une grande surface fournit davantage de sites actifs pour les molécules du BM et favorise par conséquent l'efficacité de la séparation des électrons-trous.

Dans le même temps, si la taille des particules diminue et les atomes de surface augmentent rapidement, l'efficacité d'absorption de la lumière est élevée. Une taille des particules plus petite réduit également la réflexion diffuse de la lumière et améliore l'absorption de la lumière de sorte à obtenir la meilleure performance photocatalytique [12].

La surface spécifique des échantillons, dont les valeurs sont données dans le tableau IV.1, a été obtenue en utilisant l'équation (7) [13]:

$$S_p = 6 / \rho D \quad (\text{IV.7})$$

S_p : la surface spécifique des couches minces élaborées.

D : la taille moyenne des cristallites.

ρ : la masse volumique du matériau.

| Echantillon | Surface spécifique S_p (m ² /g) |
|--------------|--|
| ZnO non dopé | 31.89 |
| ZnO 3%Ag | 39.98 |
| ZnO 5%Ag | 33.38 |
| ZnO 7%Ag | 32.57 |
| ZnO 10%Ag | 29.52 |

Tableau IV.1 : Valeurs de la surface spécifique de nos échantillons

Le Tableau IV.1 permet de constater que l'échantillon ZnO 3%Ag dont le gap optique est de 3.27 eV possède la plus grande surface spécifique mais une activité photocatalytique inférieure à celle de l'échantillon ZnO 7%Ag dont le gap est de 3.26 eV. Pour expliquer cette constatation il faut trouver un compromis entre le gap optique et la surface spécifique (posséder les valeurs optimales) pour avoir l'activité photocatalytique la plus efficace.

Les tracés linéaires $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon (l'inséré de la Figure IV.4) montrent des cinétiques apparentes d'ordre 1 avec une constante de vitesse K apparente. Les valeurs apparentes de la constante de vitesse K calculées à partir des pentes des lignes et du coefficient de régression linéaire sont résumées dans le tableau 1.

On peut donc constater clairement que l'ordre d'efficacité croissant du pouvoir photocatalytique des échantillons testés est le suivant : Le dopage des couches minces de ZnO par Ag confirme que le dopage est très efficace pour améliorer l'activité photocatalytique des couches minces du semi-conducteur ZnO. On voit clairement que la constante de vitesse des catalyseurs augmente avec l'augmentation du dopage Ag et montre un maximum à 7%Ag, puis diminue pour un dopage de 10 % Ag (figure IV.4).

Par conséquent, l'activité la plus élevée observée pour le ZnO dopé à 7%Ag peut être attribuée à la séparation de charge la plus efficace. D'une part, la présence d'une teneur appropriée en argent peut réduire la recombinaison électron-trou et augmenter l'activité photocatalytique [14].

| | K(min ⁻¹) | Pourcentage de dégradation (%) |
|--------------|-----------------------|--------------------------------|
| ZnO non dopé | 0.00376 | 58 |
| ZnO 3%Ag | 0.00495 | 68 |
| ZnO 5%Ag | 0.008 | 86 |
| ZnO 7%Ag | 0.00941 | 90 |
| ZnO 10%Ag | 0.00856 | 87 |

Tableau IV.2 : Valeurs de la constante de vitesse apparente K et du pourcentage de dégradation du BM (après 4h d'irradiation UV).

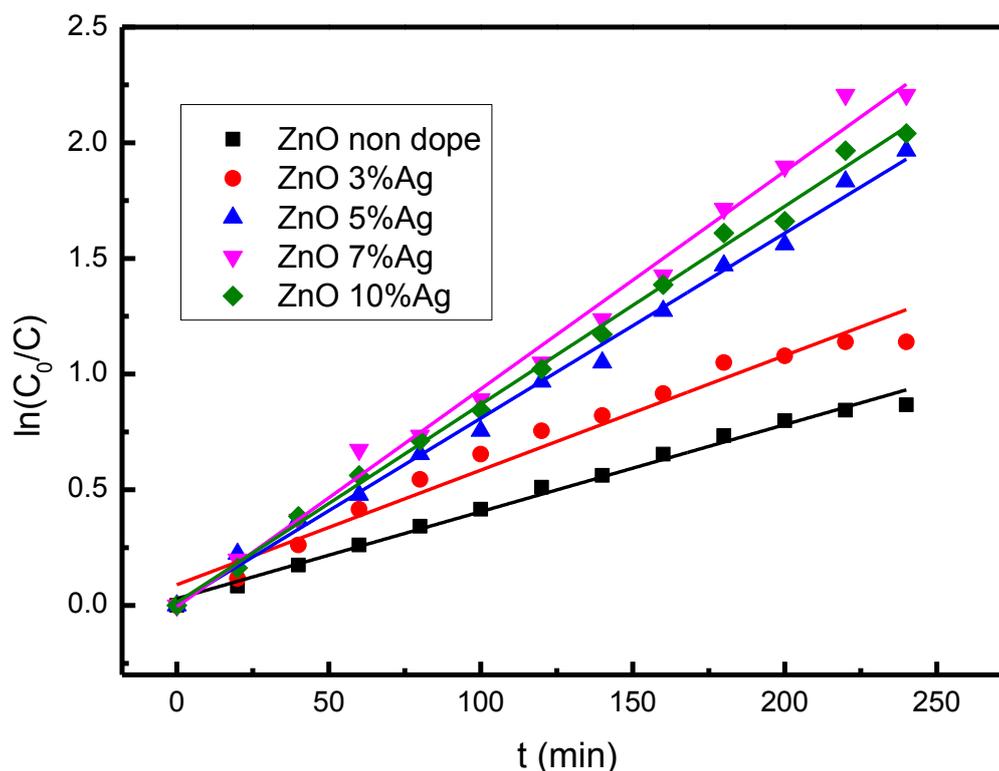


Figure IV.4 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM (5ppm) par les couches minces de ZnO non dopé et dopé (3, 5, 7, 10%) Ag sous irradiation UV de 365 nm.

IV.3. Comparaison entre la dégradation photocatalytique du BM en présence des couches minces de ZnO non dope et dopé par Ag sous irradiation UV.

Nous avons comparé l'activité photocatalytique d'oxydes de zinc non dopé et dopé avec celle du dioxyde de titane TiO_2 considéré parmi les meilleurs photocatalyseurs dans le domaine de la dégradation des polluants organiques. Les résultats obtenus ont été comparés à un test bien décrit dans la littérature le test de dégradation de TiO_2 . Ceci afin de mettre en évidence une corrélation entre ces résultats. Le tableau IV.2 compare les différentes valeurs des paramètres photocatalytiques obtenues par d'autres travaux. Les travaux sur TiO_2 de Cerro-Prada [1] et ceux sur ZnO par A. Hassanzadeh et al [3], M. Jothibas et al [15] et M. K. Roya et al [16] présentent des taux de dégradation importants mais ces valeurs restent comparatives à nos travaux.

| Photocatalyseur | Méthode de synthèse | Pourcentage de Dégradation(%) | Temps d'irradiation (min) | Référence |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| UV/ZnO | SoI-Gel | 58 | 240 | Nos travaux |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 90 | 240 | Nos travaux |
| UV/TiO ₂ (anatase) | SoI-Gel | 76.60 | 270 | E. Cerro-Prada et al [1] |
| UV/SnO ₂ 8%Sr | SoI-Gel | 37.9 | 120 | S.Haya et al [4] |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 83 | 90 | S.A.Hassanzadeh- Tabrizi et al [3] |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 70 | 80 | M. Jothibas et al [15] |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 60 | 180 | M.K. Roya et al [16] |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 59 | 180 | Y. Wang et al [17] |
| UV/ZnO :Ag | SoI-Gel | 40 | 180 | S. Kumar et al [2] |
| UV/ZnO :Ag | Spray | 99 | 240 | M. Bezzerrouk et al [18] |

Tableau IV. 3 : Performance de la photocatalyse d'après la littérature.

III. Conclusion

Cette étude nous a permis de constater que le dopage par l'Ag a amélioré les performances photocatalytiques des couches minces de ZnO et que le taux de dégradation du colorant bleu de méthylène a atteint 90% sous irradiation UV pour une durée de 240 minutes en présence de la couche de ZnO dopé 7% Ag.

Références-Chapitre 4

- [1] E. Cerro-Prada , S. García-Salgado , M. ÁngelesQuijano, F. Varela, *Nanomaterials*, 9 (2019) 26.
- [2] S. Kumar, V. Singh, A. Tanwar, *J Mater Sci : Mater Electron*.27 (2015) 2166-2173.
- [3] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi , Trong-On Do, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 10986-10991.
- [4] H. Reza Rajabi , O. Khani , M. Shamsipur , V. Vatanpour , *Journal of Hazardous Materials* 250–251 (2013) 370–378.
- [5] S. Haya, O. Brahmia, O. Halimi, M. Sebais, B. Boudine, *Materials Research Express*, 10(2017) 106406.
- [6] O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 414-420.
- [7] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, *Science*, 309 (2005) 1700.
- [8] S. Kuriakose, V. Choudhary, B. Satpati, S. Mohapatra, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 639–650.
- [9] A.A. Aal, S.A. Mahmud, A.K. Aboul-Gheit, *Mater. Sci. Eng. C*, 29 (2009) 831.
- [10] A.T. Kuvarega, R.W.M. Krause, B.B. Mamba, *J. Phys. Chem. C* 115 (45) (2011) 22110–22120.
- [11] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348
- [12] B. Dinghua, H. Gu, A. Kuang ,*Thin Solid Films*, 312 (2008) 37-39.
- [13] F. Rataboul, C. Nayral , M. Casanove , A. Maisonnat, B. Chaudret, *J. of Organometallic Chem.* (2002) 307.
- [14] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, ,*Appl. Catal, B* 100 (2010) 491–501.
- [15] M. Jothibas, A. Muthuvel, K. Senthilkannan, and V. Mohana, *AIP Conference Proceedings* 2162 (2019) 020151.
- [16] M. K. Roy, R. Tayebee, F. Ahsani, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28 (2017) 5941-5952.
- [17] Y. Wang, Junyao Ye, *Applied Mechanics and Materials* Vol. 685 (2014) 3-6.
- [18] M. Bezzerrouk, B. Kharroubi, A. Akriche, R. Naceur, I. Hattabi, K. SandjakEddine, *optik*, 183 (2019) 727-731.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté d'une part sur l'élaboration de couches minces de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par différents pourcentages d'argent (1, 3, 5,7 et 10% en poids) par la méthode sol-gel. Les couches élaborées ont été déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating à une température de recuit de 500°C pendant 1 heure. Ces couches ont fait l'objet d'une caractérisation structurale, morphologique, optique, électrique et photocatalytique.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO est cristallisé dans la structure hexagonale (wurtzite) et présente une orientation préférentielle selon le plan (002). Les cristallites des couches élaborées ont des tailles nanométriques. Dans le cas du dopage de 10 % Ag, la DRX a montré la formation de la phase AgO de structure cubique. On a observé que la taille des cristallites de ZnO décroît au fur et à mesure que le dopage augmente (jusqu'à 3%), ce fait est justifiée par l'augmentation du nombre de cristallites au sein de la couche. En suite la taille augmente avec l'augmentation du dopage ce qui indique une croissance de ces grains. L'augmentation de la concentration de dopage en Ag jusqu'à 7% en poids conduit à améliorer la cristallisation de la phase ZnO.

On a observé sur les spectres Raman des pics relatifs aux modes de vibration Raman caractéristiques de l'oxyde de zinc et aussi l'incorporation de Ag dans le réseau peut introduire des modes supplémentaires (LVM) dans les spectres Raman. Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) montrent un gradient de concentration des particules et une rugosité qui varie avec la concentration de dopage Ag.

La spectroscopie UV-visible nous a permis de détecter une diminution du gap optique de 3.30 à 3.25 eV quand la concentration d'argent augmente de 0 à 10 % en poids. La diminution du gap optique avec l'augmentation du pourcentage de dopant est due à l'effet de l'argent dans la matrice de ZnO. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts.

A partir des résultats obtenus nous avons constaté que le dopage par l'argent améliore la performance photocatalytique des couches minces de ZnO. L'activité la plus élevée est observée pour le ZnO à 7% du dopage Ag, elle peut être attribuée à la séparation des charges la plus efficace. La présence d'une teneur appropriée en argent peut réduire la recombinaison électron-trou et augmenter l'activité photocatalytique.

Le travail réalisé dans cette thèse a montré que les couches minces de ZnO élaborées par voie sol-gel sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très proches à celles rapportées dans la littérature. L'étude effectuée a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des couches minces de l'oxyde de zinc en y insérant un dopant.

Elaboration and characterization of thin films of undoped and silver-doped ZnO semiconductor.

Abstract

The present work consists in the elaboration and characterization of the undoped and silver-doped ZnO thin films with different concentrations of silver (Ag) (1,3,5,7 and 10% in weight) in order to improve the structural, morphological, optical, electrical and photocatalytic properties of ZnO. The samples were prepared using the Sol-Gel method and deposited on glass substrates by the Dip-coating "Dipping-Drawing" technique.

The structural characterization showed the formation of ZnO of hexagonal structure (wurtzite) with a preferential orientation according to the plan (002) and allowed to determine the nanometric size of the crystallites. Only for doping with 10% Ag we observe the formation of the secondary phase AgO. SEM and AFM images revealed the nanometric character of our layers. Raman scattering confirmed the results of the XRD, namely the formation of ZnO with an hexagonal structure (wurtzite).

UV-visible spectroscopy has shown that our layers have a transparency, in the visible range, which varies between 70 and 90%. And that the gap decreases with the increase in doping level. The photoluminescence of the films showed ultraviolet (UV) and visible emissions related to defects.

Finally, we tested the photocatalytic efficiency of the undoped and silver-doped ZnO under UV irradiation regarding Methylene Blue dye degradation, It is noted that doping with silver improves the photocatalytic activity of thin films and that the highest activity is observed for ZnO doped with 7% of Ag

Keywords: Ag doped Zinc oxide, Thin films, Sol-Gel, Dip-coating, DRX, MEB, AFM, Raman, photocatalysis, Methylene Blue.

تحضير ودراسة الأفلام الرقيقة لنصف الناقل أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالفضة.

ملخص

هذا العمل يشمل على تحضير و دراسة خصائص الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بنسب مختلفة من الفضة (1، 3، 5، 7، و 10% وزنا) من أجل تحسين الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية، الكهربائية و التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك. تحضير العينات تمّ باستخدام طريقة المحلول - الهلامي و الموضوع على صفائح من الزجاج باستخدام تقنية طلاء بالتراجع.

أظهرت الخصائص البنيوية أن أكسيد الزنك لديه بنية سداسية بنمو مفضل نحو المستوى (002) ، و سمح بتحديد حجم نانومتري للبلورات. مع استثناء عند التطعيم ب 10% من الفضة نتج تشكل مركب ثاني AgO. لقد أظهرت الصور المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح و كذلك مجهر القوة الذرية بأنّ الأفلام الرقيقة التي تمّ تحضيرها ذات طبيعة نانومترية. انتشار رامون الطيفي أثبت التوافق مع النتائج المحصل عليها مع أطيف حيود الأشعة السينية بأن أكسيد الزنك يمتلك بنية سداسية.

التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية بيّن أن جميع الشرائح الرقيقة تتميز بشفافية عالية و ذلك في مجال الضوئي المرئي بين 70 و 90 % و زيادة على ذلك الفجوة الضوئية للعينات تتناقص مع زيادة التطعيم. تظهر تقنية الفوتو ضوئيات للأفلام الرقيقة انبعاث الأشعة فوق البنفسجية و الضوئية المتعلقة بالشوائب.

في الأخير قمنا بمعاينة فعالية التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بالفضة باستعمال الأشعة فوق بنفسجية ، حيث لوحظ أن التطعيم بالفضة يحسن من التحفيز الضوئي للشرائح الرقيقة، كما لوحظ أن الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بنسبة 7 % من Ag هي أكثر فعالية .

الكلمات المفتاحية

أكسيد الزنك المطعم بالفضة، أفلام رقيقة، المحلول - الهلامي ، طلاء بالتراجع، AFM، MEB ، DRX، Raman ، التحفيز الضوئي ، أزرق المثيلين.

Résumé

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différentes concentrations d'argent (Ag) (1, 3,5,7 et 10 % en poids) à fin d'améliorer les propriétés structurales, morphologies, optiques, électriques et photocatalytiques du ZnO. L'élaboration des couches a été effectuée par la méthode Sol-Gel et sont déposées sur des substrats en verre par la technique Dip-coating «Trempage- Tirage».

La caractérisation structurale a montré la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon le plan (002) et a permis de déterminer la taille nanométrique des cristallites. A l'exception du dopage par 10% Ag où on a assisté la formation de la deuxième phase secondaire AgO. Les images MEB et AFM ont révélé le caractère nanométrique de nos couches. La diffusion Raman a confirmé les résultats de la DRX à savoir la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite).

La spectroscopie UV-visible a montré que nos couches ont une transparence, dans le visible, qui varie entre 70 et 90%. Et que le gap diminue avec l'augmentation du dopage. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts.

Enfin, l'activité photocatalytique des couches de ZnO non dopé et dopé par l'Argent a été étudiée sous irradiation UV par rapport à la dégradation du bleu de méthylène. On constate que le dopage par l'Argent améliore l'activité photocatalytique des couches minces élaborées, et que l'activité la plus élevée est observée pour le ZnO dopé à 7% de Ag

Mots clés : Oxyde de zinc dopé Ag, Couches minces, Sol-Gel, Dip-Coating, DRX, MEB, AFM, Raman, Photocatalyse, Bleu de méthylène.